

**VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ - TECHNICKÁ
UNIVERZITA OSTRAVA**

Hornicko – geologická fakulta

Institut environmentálního inženýrství

**VÝSKYT „BLACK CARBON“ V OVZDUŠÍ OSTRAVSKO-
KARVINSKÉ AGLOMERACE**

diplomová práce

Autor:

Bc. Marek Kucbel

Vedoucí bakalářské práce:

prof. Ing. Helena Raclavská, CSc.

Ostrava 2013

VŠB - TECHNICAL UNIVERSITY OF OSTRAVA

Faculty of mining and geology

Institute of environmental engineering

**OCCURENCE OF BLACK CARBON IN AIR OF OSTRAVA-
KARVINA INDUSTRIAL CONURBATION**

diploma thesis

Author:

Bc. Marek Kucbel

Supervisor:

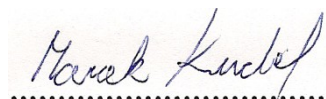
prof. Ing. Helena Raclavská, CSc.

Ostrava 2013

Prohlášení:

- Celou diplomovou práci včetně příloh, jsem vypracoval samostatně a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.
- Byl jsem seznámen s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména § 35 – využití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a využití díla školního a § 60 – školní dílo.
- Beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB-TUO) má právo nevýdělečně, ke své vnitřní potřebě, diplomovou práci užít (§ 35 odst. 3).
- Souhlasím s tím, že jeden výtisk diplomové práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB-TUO k prezenčnímu nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci, obsažené v Záznamu o závěrečné práci, umístěném v příloze mé diplomové práce, budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.
- Souhlasím s tím, že diplomová práce je licencována pod Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 Unported licencí. Pro zobrazení kopie této licence, je možno navštívit <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/>
- Bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu o komerční využití z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- Bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu komerčnímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).

V Ostravě dne



Marek Kucbel

Poděkování:

Touto cestou bych chtěl upřímně poděkovat paní prof. Ing. Heleně Raclavské, CSc., především za odborné vedení, cenné rady, připomínky a za její čas věnovaný při vypracovávání mé diplomové práce. Diplomová práce byla podpořena projektem CZ 1.05/2.1.00/03.0069 ENET - Energetické jednotky pro využití netradičních zdrojů energie.

Anotace

Tato práce se zabývá částicemi *black carbon* (BC), které vznikají nedokonalým spalováním fosilních paliv a biomasy. Částice BC představují menší zlomek atmosférických aerosolů, zvýšená pozornost je způsobená jejich vlivem na kvalitu ovzduší, lidské zdraví a změnu klimatu. Práce pojednává o změnách koncentrací BC v různých časových režimech, včetně roční, týdenní a sezónní změny, které byly studovány od 9.1.2012 do 21.3.2013 denním měřením v Ostravě-Zábřehu. Koncentrace BC byly měřeny pomocí přenosného *aethalometru* (AE-42). Dále byl zkoumán vliv meteorologických parametrů na koncentraci BC. Přičemž byla zjištěná, pouze polynomická závislost mezi koncentrací BC a teplotou. V poslední kapitole byla prokázána významná pozitivní korelace mezi koncentrací BC a PM_{10} .

Klíčová slova: *Black carbon, PM_{10} , Optické a termo-optické metody měření BC, Aethalometr.*

Summary

The paper deals with the *black carbon* particles. *Black carbon* (BC), mainly generated from incomplete combustions of bio-fuel, fossil fuel and biomass burning. BC aerosol, accounting for a minor fraction of atmospheric aerosols, is attracting increased attention due to its impact on air quality, human health, and climate change. This paper discusses about variations in BC concentrations over different timescales, including annual, weekly and seasonal changes, were studied from 9.1.2012 to 21.3.2013 in Ostrava-Zábřeh. The measurement were made every day and BC aerosols were measured using an portable *aethalometer* (AE-42). Furthermore, It was studied influence of meteorological parameters on the BC concentrations. It was detected only polynomic dependence between BC concentrations and temperature. In the last chapter It was proved significant positive correlations between BC concentration and PM_{10} .

Key words: *Black carbon, PM_{10} , Optical and thermo-optical methods of measurement BC, Aethalometer.*

Obsah

1	Úvod a cíl práce.....	1
2	Význam BC jako indikátoru znečištění zdroje znečištění.....	3
2.1	Významné účinky na atmosféru	4
2.2	Významné účinky na albedo	5
2.3	Pozitivní účinek BC na životní prostředí	6
2.4	Významné účinky na lidské zdraví	6
3	Formy výskytu uhlíkatých částic v emisích a imisích (BC, OC, EC, IC)	7
3.1	Black carbon (BC).....	7
3.2	Elementární uhlík (EC)	9
3.3	Organický uhlík (OC)	10
3.4	Anorganický uhlík (IC)	11
4	Metody stanovení uhlíkatých částic	12
4.1	Metody stanovení jednotlivých forem uhlíku	12
4.1.1	Optické metody	12
4.1.2	Fotoakustické metody	20
4.1.3	Termicko-optické metody	20
4.1.4	Termické metody	24
4.2	Porovnání metod	25
4.2.1	Porovnání optických metod a termo-optických metod	25
4.2.2	Porovnání fotoakustických metod s optickými a TOR/TOT metodami	28
4.2.3	Porovnání optických metod	29
4.2.4	Porovnání termo-optických metod.....	30
5	Emisní faktory BC pro různé druhy paliv a technologie	32
5.1	Výpočet emisní bilance pro průmysl v Ostravě	40

6	Stanovení jednotlivých forem uhlíku v imisích	41
6.1	Využití Aethalometru pro měření BC na území města Ostravy	41
6.2	Koncentrace BC při různých vlnových délkách.....	46
6.3	Vliv meteorologických parametrů na koncentraci BC v ovzduší	50
6.4	Stanovení závislosti mezi PM_{10} a BC na území města Ostravy.....	54
7	Zhodnocení výsledků – diskuze	62
	Závěr	66
	Seznam literatury.....	67
	Seznam obrázků	87
	Seznam tabulek	89

1 Úvod a cíl práce

Práce je volným pokračováním bakalářské práce na téma *metody stanovení zátěže prachových částic v ovzduší*. Jejíž podstatná část se věnovala charakteristice a geochemickému složení částic PM (*particulate matter*).

Black carbon je často nesprávně označován jako *saze*, *černý kouř* (black smoke) nebo elementární uhlík (U. S. EPA, 2012). Proto je velmi důležité ho správně definovat a stanovit ho vhodnou metodou. Českým ekvivalentem pro částice *black carbon* je „černý uhlík“, nebo jak plyne z jeho celkové charakteristiky je výstižnější termín „inertní uhlík“, v textu je zachován původní anglický název.

Studii sazí je věnovaná pozornost již přibližně od roku 1850, kdy byly saze zkoumány ve Velké Británii. Samotným studiem částic BC se vědci začali zabývat od roku 1972 (U. S. EPA, 2012). V osmdesátých letech 20. století byl především zásluhou Tonyho Hansena sestaven přístroj *aethalometr* z řeckého slova „*Aethalos*“ (= „zčernalé od sazí“), měřící koncentrace BC na principu optické absorpce světla v reálném čase (Raclavský et al., 2012)

Black carbon má negativní dopady nejen na atmosféru, ale i na lidské zdraví. I přes evidentní význam chemického a fyzikálního chování BC v ovzduší, jsou informace o jejich prostorové a časové proměnlivosti stále ještě omezené. Nová studie atmosférických částic BC provedená pod vedením Tasi Bond tvrdí, že BC přispívá ke globálnímu oteplování o 2/3 více než oxid uhličitý, což je více než se původně očekávalo (Bond et al., 2012).

Ostravsko-karvinská aglomerace je velice silně ovlivněná velkou koncentrací těžkého průmyslu, stále rostoucí hustotou dopravy a oproti minulým rokům se obyvatelé Ostravska velkou měrou navracejí k vytápění domácností kotly na tuhá paliva. Přičemž tyto kotle pro vytápění domácností, jsou často zastaralé a produkují mnohem více prachových částic, než modernější kotle pro uhlí i biomasu. Tyto faktory společně se špatnými povětrnostními podmínkami přispívají především v zimních měsících ke zvýšenému množství PM a tím zákonitě i částic BC. Tuto závislost se bude snažit prokázat i měření částic PM a BC uskutečněné v Ostravě-Zábřehu v období od 9.1. 2012 do 21.3.2013.

Cílem práce je určení koncentrace BC v emisích a imisích a určení závislosti mezi BC a PM_{10} . V návaznosti na cíl práce se budu zabývat posouzením vhodnosti použitých metod sledování BC s ohledem na to, jak metoda měření ovlivňuje stanovení jednotlivých forem uhlíku.

Mezi dílčí cíle diplomové práce patří:

- Stanovení koncentrace BC v ovzduší města Ostravy aethalometrem.
- Stanovení příspěvku spalovacích procesů srovnáním koncentrací BC v letním a zimním období; pro jednotlivé dny v týdnu; a v závislosti na meteorologických datech.
- Rozložení koncentrací BC při různých vlnových délkách světelného zdroje aethalometru.

2 Význam BC jako indikátoru znečištění zdroje znečištění

Během posledních několika desítek let došlo k dramatickému nárůstu částic *black carbon* (BC) v životním prostředí. Jakožto následek zvýšeného nedokonalého spalování biomasy a fosilních paliv včetně, koksu, sazí, popílku a dřevěného uhlí (*Wang et al., 2012; Li et al., 2012; Ye, 2012; Park et al., 2010; Zhao et al., 2012*).

Chemické a fyzikální vlastnosti BC nejsou konstantní. Zpravidla jsou částice BC tvořeny trojrozměrnou strukturou s vysokým obsahem uhlíku a relativně málo funkčními skupinami. Na základě těchto vlastností jsou částice BC relativně inertní s dlouhou dobou setrvání v prostředí (*Wang et al., 2012; Li et al., 2012; Ye, 2012*). V atmosféře však částice BC v závislosti na velikosti částic většinou menší než 1 μm (mikrometr) a na meteorologických podmínkách setrvávají dny až týdny a jsou schopny dálkového transportu (*Raclavský et al., 2012; Ye, 2012*). Tvorba BC závisí na druhu paliva, tlaku, teplotě, přívodu kyslíku a době spalování. *Black carbon* ze sazí vzniká při vysokých teplotách kondenzací plyných uhlovodíků, kdežto uhelnatý BC představuje značné množství zbytků při spalování tuhých paliv za nižších teplot (*Li et al., 2012*). Přímý vliv, role a osud BC v životním prostředí je závislá na jeho rozličných chemických a strukturálních rysech. *Black carbon* je kromě atmosférických aerosolů, přítomen ve sladkovodních a mořských sedimentech a půdách (*Wang et al., 2012; Li et al., 2012; U. S. EPA, 2012*). Pro částice BC emitované do ovzduší je charakteristická jejich hydrofobní vlastnost (tzn. nerozpustné ve vodě). Avšak prostřednictvím kondenzace a koagulace s aerosoly kyselin sírové a dusičné přítomných v atmosféře přechází z hydrofobního režimu do hydrofilního. Tato vlastnost významně ovlivňuje depozici částic BC, která je tedy závislá na dostupnosti výše jmenovaných aerosolů, pravděpodobností zapojení částic BC do kondenzačních a srážecích procesů a samozřejmě na místních povětrnostních podmínkách (*Raclavský et al., 2012; Quinn et al., 2011*). Obecně BC setrvává v ovzduší pouze několik dnů maximálně týdnů. Jeho krátká životnost odkazuje na fakt, že jeho přínos v oteplování klimatu, účincích na albedo a lidské zdraví by rychle pomínil, pokud by došlo k snížení emisí BC. (*Centre for Science and Environment, 2012; Kirchstetter a Novakov, 2007; Cape et al., 2012*).

Částice BC pocházející z nedokonalého spalování vegetace vykazují zvýšený obsah OC a kondenzovaných benzenových jader (*Nguyen et al., 2010*). Příspěvek BC vzniklý

spalováním biomasy navíc velmi dobře koreluje s draslíkem (*Herich et al., 2011; Mao et al., 2011*). Kdežto příspěvky BC vzniklé spalováním fosilních paliv dobře korelují s NO_x (*Herich et al., 2011; Hansson et al., 2011*). Korelační koeficient pro BC a NO_x roven 0,92 byl zjištěn v Soulu v Jižní Koreji (*Park et al., 2002*).

2.1 Významné účinky na atmosféru

Začátkem ledna roku 2013, poté co vyšla čtyřletá mezinárodní studie třiceti jedna vědců v odborném vědeckém žurnálu *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, proběhla světovými médii informace o tom, že částice BC přispívají ke globálnímu oteplování více, než se původně očekávalo (*Eilperin, 2013; Zimmer, 2013; Human, 2013*). Otázku zda je globální oteplování skutečně vyvoláno jen emisemi antropogenního původu, či je to projev další geologické epochy vývoje naší Země, je na zvážení každého jedince. Pro zajímavost je uveden odhad naznačující, kdy v důsledku přímé interakce se slunečním zářením 1 kg BC absorbuje za 100 let asi 500 - 700 krát více energie, než 1 kg oxidu uhličitého (CO_2) za stejné období (*Jacobson, 2002; Bachmann, 2009; INCCA, 2011; Chang, 2011; Kim et al., 2012*). Avšak BC jako zdroj znečištění atmosféry je nesporný a bude mu věnována následující kapitola.

Black carbon je emitován spolu s jinými částicemi a plyny, jako oxid siřičitý (SO_2), oxidy dusíku (NO_x) a organický uhlík (OC) (*Raclavský et al., 2013*). Spojením absorpce schopného BC a v ovzduší se nacházejícími atmosférickými aerosoly, konkrétně sírany, amonnými ionty, dusičnany, organickým uhlíkem a vodou roste jeho schopnost rozptýlu krátkovlnného slunečního záření a zvyšuje se tím tzv. *efekt ochlazení* (*Kim et al., 2012; Clarke et. al., 2004; U.S.EPA, 2012; Chung a Seinfeld, 2005; Stier et al., 2007; INCCA, 2011*). Naopak absorpci dlouhovlnného záření odraženého od zemského povrchu přispívají částice BC k oteplování atmosféry (*U.S.EPA, 2012; Bond et al., 2012; Panicker et al, 2010*). Dá se tedy konstatovat, že BC pocházející z fosilních paliv přispívá k efektu oteplování, zatímco BC pocházející ze spalování biomasy mají menší efekt ohřívání a podílí se s dalšími sloučeninami na efektu ochlazení (*Chang, 2011*). Předpokládá se, že vysoké koncentrace *black carbonu* mohou ovlivnit především regionální klima, především v Číně a Indii. Tuto teorii dokládá i řada studií provedených v Asii, kdy Čína a Indie byly označeny jako největší přispívatelé globálních emisí BC (*Novakov a Hansen; 2004, U. S. EPA, 2012; IPCC, 2007; Kondo et al., 2012, Kim et al., 2012; Baron et al.,*

2009). Projevem tohoto nadměrného množství částic BC je v Číně spojeno se změnou hydrologického cyklu. Konkrétně se zvýšením silných dešťů a záplav v jižní oblasti a větším suchem a zároveň písečnými bouřemi v severní části země. Vliv změny hydrologického cyklu je očividný i v Indii, spočívající v negativním dopadu na cirkulaci monzunů což se odráží na produkci potravin (USAID, 2010, Bond a Sun, 2005; Kahnert a Devasthale, 2011; Menon et al., 2002; Kondo et al., 2012; Novakov a Hansen, 2004). Absorpce aerosolu BC ovlivňuje i relativní vlhkost a stabilitu vzduchu (v troposféře) a tím působí na tvorbu a životnost mraků (IPCC, 2007; Ackerman et al, 2000, Kim et al. 2012). Tím, že BC absorbuje sluneční záření, rozruší teplotní strukturu atmosféry a vlivem odpařování a rozpouštění ovlivňuje tvorbu mraků. V důsledku této vlastnosti tak mohou částice BC snižovat, nebo zvyšovat místní oblačnost (Bond et al., 2012, U. S. EPA, 2012; Centre for Science and Environment, 2012).

2.2 Významné účinky na albedo

Běžně plochy pokryté sněhem a ledem mají vysoké albedo a většina dopadajícího slunečního záření je odražena. Depozicí částic BC na povrch sněhu nebo ledů je však povrch ztmaven, tím je sníženo povrchové albedo a naopak sluneční záření je pohlcováno. To má za následek urychlení tání těchto exponovaných ploch (Du et al., 2011; Pedersen et al., 2009; Brandt a Warren, 2009; U. S. EPA, 2012). Nejsilnější účinky albeda jsou na jaře, jelikož sněhová pokrývka dosahuje největšího rozsahu a zároveň se jedná o období se zvýšenou expozicí slunečního záření (Flanner et al., 2009; Quin et al., 2007). Vyšší koncentrace BC v Asii urychlují tání Hindu Kush-himálajsko-tibetských ledovců, čímž je ovlivněn odtokový režim v jižní a východní Asii (USAID, 2010; Ming et al., 2008, Kim et al., 2012). Ledová a sněhová pokrývka Arktidy je především exponovaná emisemi BC z Evropy, Severní Ameriky, Ruska a Dálného východu, a to přispívá k urychlení tání mořských ledovců v této oblasti (Quinn et al., 2008; Grenfell et al., 2009; Flanner et al., 2007; Flanner et al., 2009). Ukázalo se však, že v uplynulých desetiletích se znečištění emisemi BC v oblasti Arktidy snížilo. Pravděpodobně z důvodu snížení emisí ze Severní Ameriky, Evropy a Ruska, a to i přes zvýšení emisí z Dálného východu (Hansen et al., 2005; Quinn et al., 2008).

2.3 Pozitivní účinek BC na životní prostředí

Tím, že je *black carbon* porézní (to odpovídá velké ploše absorpce), má schopnost působit jako sorbent omezující biologickou dostupnost, biodegradaci a toxikologická rizika hydrofobních organických kontaminantů (HOC - *hydrophobic organic contaminants*), uložených v sedimentech a půdách (Wang et al., 2011; Wang et al., 2012; Luz et al., 2010; Sánchez-García et al., 2010; Koelmans et al., 2006). Studií byl prokázán vztah sorpce polycyklických aromatických uhlovodíků (PAH-*Polycyclic aromatic hydrocarbons*) na čistý *black carbon*, který sorbuje 10 až 1000 krát více PAH (v závislosti na hmotnosti) než jiné druhy organického uhlíku. V přítomnosti BC je tedy zřejmé snížení rizika PAH pro životní prostředí (Wang et al., 2012).

2.4 Významné účinky na lidské zdraví

Black carbon je významnou složkou vzdušných suspendovaných aerosolových částic PM (Koelmans et al., 2006), zvláště pak částic o aerodynamickém průměru menším než 2,5 μm označovaných jako PM_{2,5}, a proto je spojován s řadou respiračních a kardiovaskulárních onemocnění (Wu et al., 2007; U. S. EPA, 2012). Tyto kardiovaskulární onemocnění vedou k akutním symptomům, astmatu, chronickým onemocněním a předčasnému úmrtí (U.S. EPA, 2009; U.S. EPA, 2012; USAID, 2010; Janssen et al., 2012). Nebezpečnost částic BC pro lidské zdraví tkví v jejich velikosti a chemických sloučeninách sorbovaných na jejich povrchu (INNOVO, 2008). Velký specifický a porézní povrch částic BC umožňuje navázání řady toxických látek a mikroorganismů, jež mohou nepříznivě působit na lidské zdraví (Du et al., 2011). Značnou mírou jsou kromě *black carbon* na částice PM_{2,5} navázané rovněž PAH, z nichž některé jsou prokázané karcinogeny způsobující rakovinu (Jung et al., 2010; Janssen et al., 2012; U. S. EPA, 2012). Částice BC nanometrové velikosti mohou být vázány i na ultrajemné PM částice o aerodynamickém průměru menším než 0,1 μm . Jejich velikost umožňuje pronikání hluboko do plicních sklípků (alveolů) a mohou tak být spojené s potenciálním vznikem rakoviny plic (Bachmann, 2009; U.S. EPA, 2011; Highwood a Kinnersley 2006; U. S. EPA, 2012; Janssen et al., 2012).

3 Formy výskytu uhlíkatých částic v emisích a imisích (BC, OC, EC, IC)

Existuje celá řada definic uhlíkatých částic v atmosférickém aerosolu. Odlišná definice různých autorů těchto částic představuje značný problém při jejich bližším studiu a případném porovnání studií. Proto je definice velmi důležitým aspektem.

Uhlíkatý materiál se poměrně těžce charakterizuje, nejen proto, že se skládá z obrovského množství jednotlivých chemických složek a kondenzovaných materiálů, které jsou těžko oddělitelné a identifikovatelné (Heal et al., 2011; Miller-Schulze et al., 2011).

Atmosférické částice neboli PM jsou složitou heterogenní směsí antropogenních a přírodních sloučenin, rozličných fyzikálně-chemických vlastností v závislosti na meteorologických podmínkách a zdrojích emisí (Janssen et al., 2011; Canadian Chemical Producers' Association, 2001; U. S. EPA, 2012). Inhalace je jediným způsobem expozice ve vztahu účinků PM na lidské zdraví. Proto se evropské normy kvality ovzduší v současné době zaměřují na všechny částice menší než 10 μm , které mají schopnost pronikat do plic (Schaap, 2003; U. S. EPA, 2012). Podle hmotnosti, velikosti a složení lze částice rozdělit na dvě hlavní skupiny. Jemné částice měřené jako PM_{2,5} (částice s aerodynamickým průměrem < 2,5 μm) mohou proniknout do plic hlouběji (až do plicních sklípků) než hrubé částice PM₁₀ (částice s aerodynamickým průměrem < 10 μm). Proto jsou jemné částice pro lidské zdraví škodlivější (Canadian Chemical Producers' Association, 2001, Chow et al., 2009a; Zhou et al., 2012; Ho, 2002, Hai a Oanh 2012; Dutkiewicz et al., 2009; Janssen et al., 2011). Pozornost se v posledních letech věnuje i ultrajemné frakci částic PM_{0,1} s aerodynamickým průměrem menším než 0,1 μm (Kucbel, 2011). Obecně lze říci, že převládající chemické složky částic (PM) jsou sulfáty, dusičnany, minerální částice, ionty kovů, organické sloučeniny, elementární uhlík a *black carbon*. Zastoupení jednotlivých sloučenin se liší v závislosti na lokalitě, času a meteorologických podmínkách (Pöschl, 2005; Schaap, 2003; Janssen et al., 2011; Krivácsy et al., 2001, Park et al., 2002).

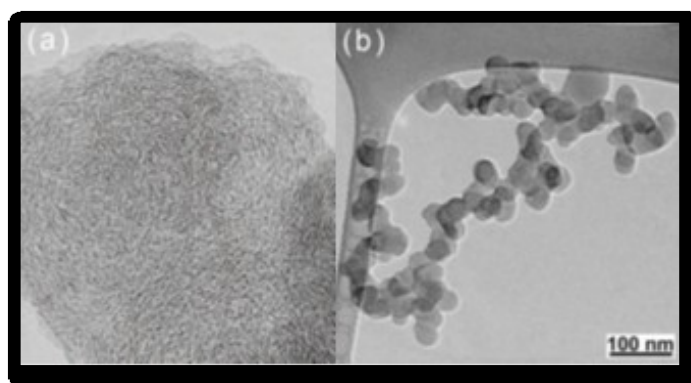
3.1 Black carbon (BC)

Black carbon má několik definic, lze ho definovat jako speciální pevnou formu většinou čistého uhlíku, která absorbuje sluneční záření (světlo) v oblasti všech vlnových délek

(U.S.EPA, 2012). BC jsou částice tvořené mikrokrystallickým grafitovým uhlíkem, přičemž bezprostřední okolí většiny atomů uhlíku vytváří šestičlenný kruh, který poskytuje velké množství elektronů v pí (π) vazbách (Raclavský et al., 2012). Tyto elektrony jsou natolik mobilní a zároveň účinné, že mohou dopadající sluneční záření rozptýlit nebo ho absorbovat. Absorpce je přímo úměrná frekvenci dopadajícího elektromagnetického pole, a proto se v oblasti modrého spektra úměrně zvyšuje, zatímco v oblasti spektra infračerveného se snižuje (Raclavský et al., 2012; Kucbel, 2011). *Black carbon* je odlišným typem uhlíkatého materiálu, vzniká teprve během nedokonalého spalování fosilních paliv a biomasy (Cape et al., 2012; Centre for Science and Environment, 2012, Bond et al., 2012; Quinn et al., 2011). Od jiných forem uhlíku a uhlíkatých sloučenin obsažených v atmosférickém aerosolu, se liší v jedinečné kombinaci těchto fyzikálních vlastností: *silně absorbuje viditelné světlo; i při velmi vysokých teplotách si zachovává svůj základní tvar, má vysokou teplotu tání v blízkosti teploty 3726,85 °C (4000 K); je nerozpustný ve vodě, v organických rozpouštědlech, včetně metanolu, acetonu a jiných složek atmosférického aerosolu; je tvořen souborem malých uhlíkatých „kuliček“* (Bond et al., 2012).

Black carbon v částicích PM má svůj původ převážně z nedokonalého spalování nafty v dieselových motorech (Richmond-Bryan et al., 2009; Limon–Sanchez et al., 2011).

Částice BC jsou tvořeny primárními kuličkami mikronové velikosti, v rozmezí 0,001 až 0,005 mikrometrů (μm), které se brzy po svém vzniku sráží a vytváří částice větší velikosti (0,1 až 1 μm), tzv. agregáty, viz **Obrázek 1**. Tento rozsah částic je podobný velikosti vlnových délek vyzařovaných sluncem, a i proto velmi účinně absorbují nebo rozptylují sluneční záření (U.S.EPA, 2012; Bond et al., 2012).



a) primární kulička BC při vysokém rozlišení transmisního elektronového mikroskopu (TEM),
b) saze tvořené primárními kuličkami BC zobrazené na TEM

Obrázek 1 Struktura Black carbon rozlišeného TEM mikroskopem (EPA, 2012).

Často je termín BC milně zaměňován za elementární uhlík (EC), avšak vztah mezi pojmy BC a EC není synonymní, přestože mezi nimi existuje silná korelační závislost. Protože BC je funkčně definovaný termín, popisující inertní uhlík zjištěný optickou metodou založenou na absorpci světla. Kdežto EC je obvykle zjišťován termickými nebo termicko-optickými metodami (*Janssen et al., 2012; U. S. EPA, 2012, Krivácsy et al., 2001; Cheng et al., 2011; Cape et al., 2012; Kim et al., 2011; Watson et al., 2005*). Navíc ve většině případů mají částice BC a EC odlišné tepelné, optické vlastnosti a chemické chování. Tyto vlastnosti jsou závislé na zdrojích, z nichž pocházejí a na stáří atmosférických uhlíkových aerosolů (*Lavanchy et al., 1999, Kim et al., 2011*).

Rovněž je i chybné označovat BC jako saze. Jelikož saze představují směs amorfních mikroskopických aglomerátů. Částice sazí vznikají nukleaci plynu a částic. Růst částic sazí ovlivňují procesy kondenzace a koagulace (*Kupiainen a Klimont, 2004*). Směs sazí je tvořena částicemi PM, vznikajícími při spalování uhlíkatých materiálů (uhlí, ropa, dřevo). Aglomeráty obsahují BC, OC, EC, síru, a další chemické látky anorganického i organického původu (např. polycyklické aromatické uhlovodíky). Podíl částic BC v sazích je vysoký. Přítomnost velkého množství světlo absorbujícího *black carbon* indikuje velmi tmavá až černá barva sazí (*Bond a Bergstrom, 2006; Jacobson, 2007; Watson et al., 2005*).

3.2 Elementární uhlík (EC)

Atmosférický *elementární uhlík* (EC- *elemental carbon*) EC má částečně podobnou strukturu s minerální formou grafitu nebo se velice sporadicky může vyskytovat s podobnou krystalickou strukturou jako má diamant (*Watson et al., 2005, Chow et al., 2004; Kim et al., 2011; Yu, 2011*). Je tvořen malými (20-30 nm velkými) kulovitými částicemi, které se shlukují až do velikosti několika mikrometrů (*Kucbel, 2011; Watson et al., 2005*). Pro EC je typická tmavá barva, netěkavost a vznik při teplotách pod 700 °C v oxidačním prostředí (*Chow et al., 2004; Kim et al., 2011; Park et al., 2006*).

Elementární uhlík vzniká nedokonalým spalováním uhlíkatých látek v oxidačním prostředí, zatímco BC v anoxickém prostředí (*Raclavský et al., 2012*). EC je dobrým indikátorem pro emise ze spalování fosilních paliv. Konkrétně městských emisí ze silniční dopravy (EC_{ff}- *fossil fuel*). EC pocházející ze spalování biomasy (EC_{bb}- *biomas burning*) představují

mnohem nižší množství. Význam EC_{bb} roste během zimních měsíců, jak ve venkovských, tak městských oblastech (z důvodu četnějšího spalování dřeva v lokálních topeništích) nebo během výrazných požárů vegetace (Pio et al., 2011; Ho et al. 2002). Elementární uhlík v atmosférických částicích PM emitovaných z různých zdrojů obsahuje dvě formy s různými chemickými, fyzikálními a optickými světlo-absorbujícími vlastnostmi. První z nich tzv. "uhelný-EC" (*char-EC*) - má částečně zachovalou původní grafitovou strukturou hnědé barvy. Tento typ vzniká při relativně nízkých spalovacích teplotách. Druhou formou je "EC ze sazí" (*soot-EC*) - původní struktura přírodního uhlíku se nedochovala, černé barvy (Janssen et al., 2012; Han et al., 2007).

3.3 Organický uhlík (OC)

Organický uhlík (OC- *organic carbon*) představuje směs sloučenin obsahujících uhlík vázaný s jinými prvky, jako jsou vodík nebo kyslík. OC může být produktem nedokonalého spalování (tzv. *primární OC*), nebo vznikl oxidací těkavých organických sloučenin (VOC - *Volatile Organic Compound*), procesem nukleace či kondenzace v atmosféře (tzv. *sekundární OC*) (U. S. EPA, 2012; Pio et al., 2011; Zhou et al., 2012; Park et al., 2005; Kim, 2006; Chen et al., 2004; Viidanoja et al, 2002).

Primární OC může pocházet ze spalování fosilních paliv emise (OC_{ff}), spalování biomasy (OC_{bb}) nebo představuje biologické částice či rostlinné zbytky (OC_{bio}). Kvantifikace sekundárního OC je značně problematická, především v důsledku dosud omezených znalostech molekulového složení, atmosférických procesů a charakteristických emisních profilů (Pio et al., 2011; Bae et al., 2004). Avšak stále častěji je OC věnovaná větší pozornost, pro jeho vliv na regionální znečišťování ovzduší a globální změny klimatu (Yu, 2012; U. S. EPA, 2012).

Součet frakcí OC a EC se označuje jako celkový uhlík (TC- *total carbon*) naměřený v dané aerosolové frakci (Watson et al., 2005, Janssen et al., 2012; Chow et al, 2005; Lavanchy et al., 1999; Kim et al, 2011; Pöschl, 2005). Elementární uhlík má stejně jako BC schopnost absorpce světla (Pio et al., 2011; Park et al., 2005; Kim, 2006; Yu, 2011) vyvolanou grafitovou strukturou (Pöschl, 2005; Yu, 2012), proto mají částice frakce EC tendenci ohřívat atmosféru, zatímco částice OC vlivem odrazivosti atmosféru spíše ochlazují (U. S. EPA, 2012; Shon et al., 2012; Watson et al, 2005).

Další definice pro OC a EC vychází z termicko-optických metod stanovujících jejich koncentrace. Kdy se při teplotách ~ 350 až 550 °C uvolňuje uhlík nazývaný OC. Zbývající frakce uhlíku vyvíjející se při vyšších teplotách ~ 650 až 1100 °C se označují jako EC. Zároveň platí, že EC je stanován při těchto metodách v hélium (98 %) kyslíkové (2 %) atmosféře a OC pouze v héliové (Watson *et al.*, 2005; Janssen *et al.*, 2012; Zhou *et al.*, 2012; Desert Research Institute, 2005).

Organický uhlík lze stanovit i extrakci rozpouštědlem. Experimentem několika různých rozpouštědel vhodných k extrakci OC, byla nejúčinnější benzen-etanolová extrakce. Přesto tato metoda dosahuje pouze 80 % účinnosti oproti termickým metodám (Kupiainen a Klimont, 2004).

Bylo zjištěno, že frakce EC a OC tvoří významnou část atmosférických částic PM především, pak jemných částic PM_{2,5} (Villalobos-Pietrini *et al.* 2011; Heal *et al.*, 2011, Grivas *et al.*, 2012). V evropských městských oblastech je příspěvek OC a EC ve frakci PM₁₀ zastoupen z 25 až 40 % a o něco málo vyšší obsah 30-50 % se nachází v PM_{2,5} (Grivas *et al.*, 2012).

3.4 Anorganický uhlík (IC)

Anorganický uhlík (IC- *inorganic carbon*) je velmi často označován jako uhličitánový uhlík (CC- *carbonate carbon*) (Kupiainen a Klimont, 2004; Jankowski *et al.*, 2008; Karanasiou *et al.*, 2010). Označení CC vyplývá z toho, že IC je většinou tvořen karbonáty, např. uhličitán vápenatý (CaCO₃), uhličitán hořečnatý (MgCO₃), uhličitán draselný (K₂CO₃) aj. Tato frakce uhlíku může být určena měřením CO₂, který vznikl před analýzou ostatních frakcí (OC a EC). Nicméně IC obvykle tvoří méně než pět procent celkového uhlíku, proto se do TC nezapočítává a TC se vypočítá pouze jako suma OC a EC (Kupiainen a Klimont, 2004). Z tohoto důvodu, společně s nízkým příspěvkem v městských částicích PM a obtížným analytickým stanovením se většinou zanedbává (Karanasiou *et al.*, 2010; Jankowski *et al.*, 2008; Watson *et al.*, 2005; Schauer, 2003). V případech, kdy je předpokládána přítomnost karbonátů, musí být vzorek na filtru před analýzou okyselen. Tím se zabrání případné interferenci při kvantifikaci OC a EC (Schauer, 2003).

4 Metody stanovení uhlíkatých částic

Následující kapitola popisuje rozličné metody a postupy stanovení uhlíkatých částic s jejich běžným využitím v praxi. Zabývá se principy fungování jednotlivých přístrojů a velmi významná je i podkapitola zabývající se hodnocením a srovnáním jednotlivých metod.

4.1 Metody stanovení jednotlivých forem uhlíku

V současné době neexistuje žádná všeobecně používaná standardní metoda pro měření BC nebo EC. Aktuální metody zabývající se měřením jednotlivých forem uhlíku lze rozdělit na metody *optické* (na principu *absorpce* či *rozptylu světla*), *termické* a *termicko-optickou analýzu*. V současné praxi, se měřením založeným na absorpci světla a optických metodách, vyjadřuje *black carbon*. Zatímco termicko-optickými nebo termickými metodami se stanovuje EC a OC (U. S. EPA, 2012; Janssen et al., 2012; Chow et al., 2009; Kuhlbusch et al., 2009; Dutkiewicz et al., 2009; Lee et al., 2012; Schauer, 2003; Pavese, 2012). Přitom se vychází z myšlenky, že BC a EC je netěkavá, žáruvzdorná složka ve volném ovzduší a OC těkává. Proto tepelnou metodou nelze zjistit obsah BC přímo (Bond et al., 2012; Kuhlbusch et al., 2009).

4.1.1 Optické metody

A) Optické metody založené na rozptylu světla

Běžně používaným přístrojem pro měření celkového rozptýleného světla aerosolových částic je *nephelometr*. V ideálním případě, dochází k rozptylu světla mezi úhly 0° - 180°, *nephelometr* však nejčastěji pracuje mezi úhly 7° a 170°. Přičemž rozptyl se vypočítá jako rozdíl mezi dvěma měřeními. Celkový rozptyl může přístroj měřit zdrojem tří vlnových délek (450, 550 a 700 nm), s detekčním limitem 0,1 M·m⁻¹ (Rodríguez et al., 2012; Müller et al., 2010; Kalivitis, 2011; Chow et al., 2009; Lee et al., 2012). Při měření polydisperzních aerosolů obsahujících velmi jemné částice, které nejsou touto fotometrickou metodou detekovatelné, je nutné pro tyto nezjistitelné frakce použít kalibrační faktor (Miller et al. 2007). Konkrétně *nephelometr* firmy TSI, Model 3563 zobrazený na **Obrázek 2**, je model se třemi vlnovými délkami měřící rozptýlené (i zpětně

odražené rozptýlené) světlo v červené (700 nm), zelené (550 nm) a modré (450 nm) oblasti. Světlo procházející objektivem je odděleno dichroickými (dvojbarevnými) filtry na tyto tři vlnové délky (www.esrl.noaa.gov). Vzorek (vedený přes optické potrubí a difuzorem z opálového skla) je osvětlen halogenovým zdrojem světla v úhlech 7-170°. Rozptyl aerosolu je zobrazen na tmavém pozadí velmi efektivní světelné pasti. Světelná past, otvory a vysoce světlo pohlcující vrstva na všech vnitřních plochách společně umožňují velmi nízký rozptyl signálu od stěny nástroje. Během režimu zpětného rozptylu světla je v přední části světelného zdroje blokován rozsah světla v úhlech 7° až 90°. Zbývající rozptýlené světlo je přenášeno na PMT (*three photomultiplier tubes*) fotonásobič (TSI, 2012). Fotonásobičem *nephelometru* jsou počítány fotony, které jsou převedeny na počítačovou frekvenci, a pak na koeficienty rozptylu použitím kalibračních konstant (www.esrl.noaa.gov).



Obrázek 2 Nephelometr TSI, Model 3563 (TSI, 2012).

B) Optické přístroje měřící absorpci světla na integrovaném filtru

V zásadě lze optickými metodami měřit pouze signál, který je úměrný absorpčním vlastnostem vzorku. Tyto signály se pomocí kalibrační křivky nebo použitím zvláštních absorpčních koeficientů (metoda MAAP) převádí na koncentraci BC (Reisinger et al., 2008; Ram et al., 2010; Moosmüller et al., 2009). Absorpční fotometry měřící koncentraci v reálném čase měří v intervalech jedné až pěti minut změnu v propustnosti přes vláknitou filtrační pásku, na které jsou deponovány aerosolové částice. Komplexní vztah mezi změnou v propustnosti světla a rozptylem na filtru vyžaduje odpovídající kalibraci těchto metod, včetně výběru účinné vlnové délky, platného absorpčního koeficientu, stanovení velikosti filtru, vhodného místa a charakterizaci toku aerosolu (Janssen et al., 2012; Moosmüller et al., 2009; Quinn et al., 2011; Ajtai et al., 2010).

Na tomto principu fungují následující přístroje: *absorpční fotometr částic sazí* (PSAP - *Particle Soot Absorption Photometer*); *aethalometr* a *více - úhlový absorpční fotometr* (MAAP- *Multi-Angle Absorption Photometer*) (Janssen et al., 2012; Quinn et al., 2011; Chow et al., 2009; Moosmüller et al., 2009; Ajtai et al., 2010). Vztah mezi optickým útlumem a koncentrací BC je charakterizován vztahem $ATN = \sigma \cdot BC$, kde σ je specifický koeficient útlumu; $ATN = 100 \ln(I/I_0)$, I je intenzita světla, jež prošla přes exponovanou část filtru a I_0 intenzita světla procházející přes prázdný filtr (Wang et al., 2010; Park et al., 2010; Chow et al., 2009; Ram et al., 2010; Zhao et al., 2012; Kirchstetter a Novakov, 2007). Předpokladem metod založených na optickém principu je fakt, že útlum (ATN) přes filtr je přímo úměrný BC shromážděných na filtru. Přičemž objemová hmotnost BC ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$) se stanoví podílem relativního ANT a specifického koeficientu útlumu σ_{ANT} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) použitím vztahu $BC = ANT / \sigma_{ANT}$. Výsledná koncentrace BC vyjádřená v $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, je nepřímo úměrná použitému koeficientu (Ahmed et al., 2009). Obecně platí, že BC koncentrace vypočtena při vlnové délce 880 nm za předpokladu použití koeficientu útlumu $\sigma_{ANT} = 16,6 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, je považována za skutečnou koncentraci BC v ovzduší (Zhao et al., 2012; Ahmed et al., 2009; Kirchstetter a Novakov, 2007; Quincey et al., 2009; Ng et al., 2008; Panicker et al., 2010).

Více - úhlový absorpční fotometr MAAP

Měření přístrojem MAAP je ovlivněno odrazem a rozptylem světla ve více směrech (v důsledku velikosti a tvaru částic). Přístroj současně měří přenášené a zpětně odražené paprsky s ohledem na několik detekčních úhlů (Reisinger et al., 2008; Thermo Scientific, 2012; Hyvärinen et al., 2011). Přenos světla je měřen poté, co je vzorek částic nashromážděných na filtrační pásce z křemíkových vláken osvětlen LED zdrojem s efektivní vlnovou délkou (konkrétně model MAAP 5012 využívá vlnovou délku 670 nm), tento model je zobrazen na **Obrázek 3** (Rodríguez et al., 2012; Thermo Scientific, 2010, Chow et al., 2012; Janssen et al., 2012). Pokles procházejícího světla je způsoben dvěma faktory. Prvním je absorpce částic na filtru a druhým rozptyl částic na filtru (Slowik et al., 2007; Thermo Scientific, 2010). Přístroj posléze používá radiální převod k výpočtu aerosolového koeficientu, obsahuje další čidla provádějící detekci částic z několika úhlů a současně měří nejen absorpci, ale i rozptyl světla částic shromážděných na filtrační pásce (Rodríguez et al., 2012; Thermo Scientific, 2010, Chow et al., 2012; Janssen et al., 2012; Slowik et al., 2007)

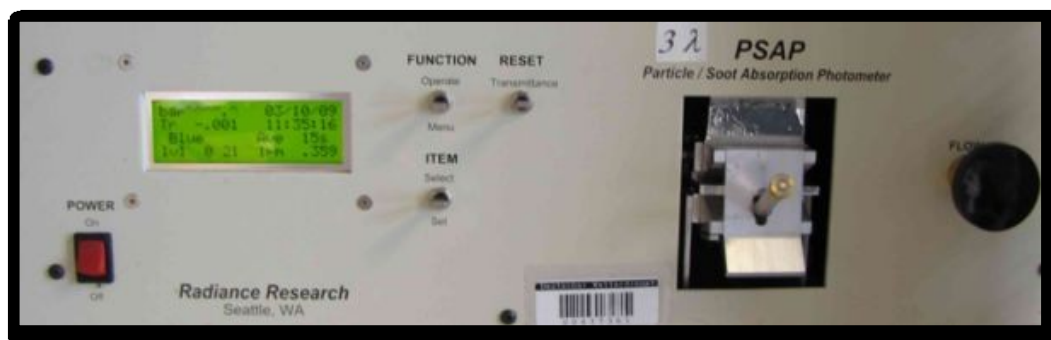


Obrázek 3 Více - úhlový absorpční fotometr MAAP Model 5012, TSI

(http://wiki.tropos.de/index.php/Multi-angle_Absorption_Photometer).

Absorpční fotometr částic sazí PSAP

U modelu PSAP 1- λ firmy *Radiance Research Inc.*, vzorek aerosolu prochází vstupním zařízením a je zachycen na filtru, přes který prochází zdroj světla o vlnové délce 565 nm. Částice uloženy na filtru snižují optickou prostupnost, která se vztahuje k aerosolové absorpci světla (Arnott *et al.*, 2006; DRI, 2002; www.esrl.noaa.gov; Roden a Bond, 2006). Absorpční koeficient je přímo úměrný množství světla absorbovaného částicemi na filtru a objemu odebraného vzduchu (DRI, 2002, Chow *et al.*, 2009; Roden a Bond, 2006). Průtok je řízen ventilem a je měřen měřičem hmotnostního průtoku (DRI, 2002). Na filtru se nachází i částice zapříčiňující rozptyl světla, které rovněž způsobují snížení propustnosti na filtru (ale ne absorpci světla, což je pro měření nežádoucí). Naneštěstí efekt rozptylu je obvykle malý (ve výši 2 %, který je třeba odečíst od celkového signálu PSAP). Novější modely PSAP tento efekt upravují korekčním koeficientem, podobně jako je tomu u aethalometru. Zdroj světla prochází jak přes exponovaný filtr, tak přes filtr referenční, sloužící k normalizaci PSAP (Arnott *et al.*, 2006). Novější verze přístroje PSAP 3- λ firmy *Radiance Research Inc.*, zobrazena na **Obrázek 4**, funguje na třech nominálních vlnových délkách (467, 530 a 660 nm) LED zdroje (Chow *et al.*, 2009; Arnott *et al.*, 2006).

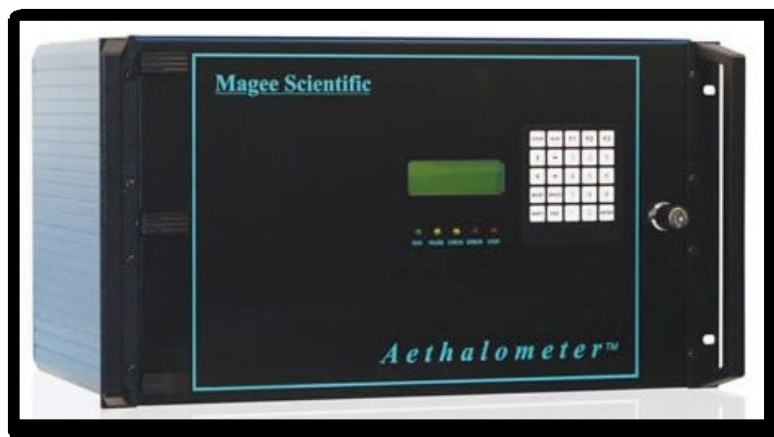


Obrázek 4 PSAP se třemi vlnovými délkami, firmy Radiance Research (www.dwd.de).

Aethalometr

Aethalometr je nejčastěji používaným přístrojem k měření koncentrací BC (*Park et al., 2010; U. S. EPA, 2012; Ballach et al., 2001*). Na základě optického útlumu, je v reálném čase měřena koncentrace aerosolových částic BC v proudu vzduchu. Princip aethalometru spočívá v měření útlumu paprsku světla procházejícího přes filtr z křemíkových vláken, na kterém jsou nepřetržitě zachycovány aerosolové částice. (*QAPP, 2011; Kumar et al., 2011; Watson et al., 2005; Dutkiewicz et al., 2009*). Jakmile místo na filtrační pásce překročí určitou optickou hustotu, aethalometer filtrační pásku automaticky posune na jiné místo. Tímto způsobem je možné aethalometrem provádět měření několik týdnů bez potřeby jeho obsluhy (*Watson et al., 2005*). Měření se provádí v pravidelných po sobě následujících intervalech po dobu určité časové základny. Z jednotlivých časových intervalů je posléze vypočítána výsledná koncentrace BC (*Kumar et al., 2011; Li et al., 2010*). Čerpadlo přístroje vytváří průtok vzorku, sledovaný vnitřním hmotnostním průtokoměrem. Optimální rychlost průtoku se pohybuje od 2 do 6 l·m⁻¹ (*Hansen, 2005*), pro měření v městských oblastech se poměrně často využívá průtok 4 l·m⁻¹ (*Quincey et al., 2009; Zhao et al., 2012*). Intenzita procházejícího světla je přístrojem měřena nejen přes exponovanou snímací část filtru, ale i neexponovanou neboli referenční část filtru (*Kumar et al., 2011; Ajtai et al., 2011; QAPP, 2011; Dutkiewicz et al., 2009*). Zdrojem světla v aethalometru je světelná diodová (LED) lampa s vysokou intenzitou záření s různým počtem vlnových délek (*Kucbel, 2011*). Poněvadž většina částic vzduchu, s výjimkou částic BC, slabě absorbuje světlo v blízké infračervené oblasti. Byl v prvním aethalometru k detekci koncentrace BC použit zdroj světla s jednou vlnovou délkou (880 nm) (*Yan et al., 2011*). Postupně však byly pro detailnější studium optické absorpce aerosolu, radiačního přenosu a identifikaci fyzikálních vlastností aerosolů přidávány ke zdroji světla další vlnové délky (*Raclavský et al., 2012*). V místě filtru, na kterém jsou shromážděny aerosolové částice, se množství světla detekované diodou sníží (*Kucbel, 2011*). Postupnou aktivací jednotlivých vlnových délek optického zdroje (sestaveného z různého počtu vlnových délek), dochází k osvětlení vzorku aerosolu v pravidelných po sobě následujících intervalech (každé časové báze), umožňující měření optického zeslabení v oblasti od ultrafialové do blízké infračervené vlnové délky (*Kumar et al., 2011*).

Firma *Magee Scientific* vyrábí hned několik modelů aethalometrů měřících koncentraci BC v reálném čase s různým počtem vlnových délek, ať už jde o *Rack Mount Aethalometr Model AE-22* měřící absorpci světla uhlíkových částic dvěma vlnovými délkami (880 nm oblast blízkého infračerveného záření (IR) a 370 nm (UV)- naznačující přítomnost aromatických organických sloučenin, jako je kouř ze dřeva, biomasy, tabákový kouř aj. (QAPP, 2011; Magee Scientific, 2010). *Model Rack Mount Aethalometr Model AE-31* firmy *Magee Scientific*, viz **Obrázek 5**, má zdroj se sedmi vlnovými délkami konkrétně 370, 470, 520, 590, 660, 880 a 950 nm (Li et al., 2010; Zhao et al, 2012, Chow et al., 2009). Vysvětlení rozdílů optické odezvy v tomto spektru vlnových délek poskytuje informace o velikosti aerosolové distribuce, fyzikálních vlastnostech aerosolů a napomáhá při identifikaci základních složek (Magee Scientific, 2010). Nejnovější *Rack Mount Aethalometr model AE-33* se sedmi vlnovými délkami je označován jako aethalometr „nové generace“. Tento model je zatím ještě stále ve vývoji, přesto je vylepšený o vědecké a technické pokroky k usnadnění a zvýšení výkonnosti jeho použití. Nejzásadnějším přínosem je nově zakomponovaná patentovaná DualSpot™ metoda měření. Poskytující dvě významné výhody. Prvně zrušení eliminace změn v odezvě vzhledem k „aerosolovému zatížení“ a za druhé výpočet parametru „kompenzace zatížení“ v reálném čase (Magee Scientific, c. 2010-2012).



Obrázek 5 Aethalometr Model Rack Mount AE-31 firmy Magee Scientific

(Magee Scientific, c.2010-2012).

V práci byla koncentrace BC měřena přenosným aethalometrem, model AE42 firmy Magee Scientific, viz kapitola 6.1.

C) Další optické přístroje

Fotometr jednotlivých částic sazí

Vzorek aerosolu u přístroje *Single Particle Soot Photometer (SP²)* firmy *Droplet Measurement Technologies*, viz **Obrázek 6**, prochází dutinou uvnitř vysoce opticky výkonného laseru z Nd:YAG (*Droplet Measurement Technologies, 2012; Slowik et al., 2007; McMeeking et al., 2010; www.dropletmeasurement.com, 2012;*). Laserovým paprskem jsou v místě žhnutí žáruvzdorné světlo pohlcující částice BC zahřívány na jejich bod varu a zároveň absorbují energii. Tato energie se měří a kvantifikuje hmotnostní koncentraci BC. Vrchol intenzity (v blízké infračervené oblasti) laserového světla je úměrný hmotnosti žáruvzdorných částic. Poměr širokopásmových (350-800 nm) a úzkopásmových (630-800 nm) signálu detektoru tohoto záření je závislý na teplotě varu každé částice. Vztah mezi poměrem širokopásmové/úzkopásmové odezvy a teplota je téměř lineární při teplotách nižších než 5000 K (*Schwartz et al., 2006; Subramanian et al., 2010; McMeeking et al., 2010*). Všechny částice rozptylují světlo, bez ohledu na to zda světlo absorbují. Z tohoto důvodu je SP² vybaven detektorem rozptylu světla o vlnové délce 1064 nm, detekující rozptyl světla jednotlivých částic. Rozptyl signálu může být použit k označení velikosti jednotlivých částic a k samotnému stanovení částic BC. Rozptyl a/nebo odezva žaru každé částice je digitalizována za účelem podrobné analýzy (*www.dropletmeasurement.com, 2012; Slowik et al., 2007; McMeeking et al., 2010; Droplet Measurement Technologies, 2012*)



Obrázek 6 Single Particle Soot Photometer (SP²) firmy Droplet Measurement Technologies
(*Droplet Measurement Technologies, 2012*).

SootScan Model OT21 Transmissometr

Optický přístroj ***SootScan Model OT21 Transmissometr*** měří absorpci světla na filtrech s aerosolovými částicemi, získaných z měření PM částic. Přístroj měří množství světla přenášené přes filtr se shromážděnými částicemi a přes prázdný tzv. referenční filtr. Světlem absorbované částice jsou pak převedeny na předpokládané koncentrace hmotnostního BC (U. S. EPA, 2012; Janssen et al., 2012). Sloty držáků filtrů v přístroji OT-21 mají nástavec, který může být použit pro velikosti filtru 25 mm, 37 mm či 47 mm vyrobených z křemíkových vláken, teflonu, skleněných vláken, nebo z teflonu potaženého skleněnými vlákny (Ahmed et al., 2009; Kucbel, 2011). *Black carbon* je nevoatilná (netěkavá) část částic PM. Analýzu vzorků lze tedy provést nejen na filtrech čerstvě odebraných, ale i na filtrech archivovaných. Jedná se o jednoduchou a nedestruktivní metodu. *SootScan Model OT21 Transmissometr* firmy *Magee Scientific* má světelný zdroj se dvěma vlnovými délkami: 880 nm poskytující kvantitativní měření „Black carbon PM“ a 370 nm hodnotící kvalitativně některé aromatické organické sloučeniny. Výběr těchto vlnových délek poskytuje informace o rozdělení zdrojů ve vnějším vzorku PM (Kucbel, 2011).



Obrázek 7 *SootScan Model OT21 Transmissometer* firmy *Magee Scientific* (www.mageesci.com)

Dalším příkladem může být ***digitální optická metoda pro black carbon*** (DOM-BC -*Digital Optical Method for Black Carbon*) stanovující kvantitativní množství koncentrace BC. Metoda funguje na podobném principu jako aethalometer. Vzorek prochází přes křemíkový filtr a snímací zařízení srovnává vztah mezi exponovaným a neexponovaným místem na filtru, v tmavé komoře. Získané křivky se převádí na pixely odpovídající digitální fotografii. Celková nejistota této metody činí 7 % (Du et al., 2011).

4.1.2 Fotoakustické metody

Fotoakustická metoda (*PA- photoacoustic*) je založena na stanovení absorpce světla z amplitudy zvukové vlny generované absorpcí modulovaného světla (*Park et al., 2006; Ajtai et al., 2011*). Jedna z největších předností této metody je to, že signál PA je přímo úměrný absorpci světla a je zcela nezávislý na rozptylu světla. PA systém je vhodný pro měření absorpce vzdušných aerosolů přímo, na základě kalibrace se světlem absorbujícího plynného analytu, aniž by bylo nutné použít specifické korekční faktory (*Ajtai et al., 2011*). Základní princip fotoakustické metody spočívá v konverzi absorbované energie modulovaného světla, kdy se částice dostávají do prostoru s laserem o příslušné vlnové délce. Ohřevem a chlazením částic absorbujících světlo se vytváří zvukové vlny, které jsou zesíleny v akustické rezonátoru a zachyceny na mikrofonu (*U.S. EPA, 2012; Janssen et al., 2012; Ajtai et al., 2010; Ajtai et al., 2011; Quinn et al., 2011; Moosmüller et al., 2009*). Intenzita akustické vlny se vztahuje k absorpci světla, s kalibrací NO₂ plynu schopného absorpce (*Janssen et al., 2012; Ajtai et al., 2010*). Fotoakustické metody jsou založené na *in-situ* měření (nedochází při nich k akumulaci vzorku na filtr). Mohly by tedy hrát klíčovou roli v budoucích dlouhodobých měřeních (*Rodríguez et al., 2012; Quinn et al., 2011*). Amplituda zvukových vln je úměrná množství absorbované energie (částicemi absorbujícími světlo). Systém využívá široký rozsah vlnových délek (od blízkého infračerveného záření až k oblasti UV záření). Konkrétně fotoakustický spektrometr (PAS) využívá optický systém složený z laseru o vlnových délkách (1064, 532, 355 a 266 nm). PA byl vyvinut pro zkoumání optických a absorpčních vlastností aerosolů. Zejména vlnové délky v oblasti UV (355 a 266 nm) jsou slibné pro studium optických vlastností slabě absorbujících aerosolů, jako je minerální prach (*Ajtai et al., 2010; Hamasha, 2011; Filep et al., 2013*).

4.1.3 Termicko-optické metody

Metodou termicko-optické analýzy (TOA- *Thermale Optical Analyzer*) se rozlišují dvě formy uhlíkatých aerosolů, konkrétně EC a OC. Termicko-optické metody zjišťují koncentraci OC a EC zachycených nejčastěji na křemíkovém filtru. Vypařováním nebo spalováním při definovaných teplotách se uvolněné plyny přeměňují na oxid uhličitý (CO₂) nebo jsou z CO₂ převedeny na metan (CH₄). Poté dochází k detekci u CO₂ infračerveným detektorem a CH₄ je detekován ionizačním plamenem. (*Janssen et al., 2012; Chen et al.,*

2004; Vodička et al., 2009; Watson et al., 2005). Vzhledem k tomu, že EC má nízkou těkavost, nemůže být uvolněn bez přítomnosti kyslíku (O_2) a teplotě nižší než $\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, to umožňuje jeho oddělení od OC frakce (Bae et al., 2004; Chen et al., 2004; Vodička et al., 2009; Watson et al., 2005). Ohřev v inertní atmosféře helia (He) zapříčiňuje uhelnatění určitých sloučenin OC a tím je nadhodnocené celkové množství EC. Tato skutečnost je při termicko-optické analýze uhlíku, opravena termicko-optickou odrazivostí (TOR- *thermal-optical reflectance*), nebo termicko-optickou transmitancí (TOT-*thermal-optical transmittance*) (Janssen et al., 2012). Přestože principy termicko-optických metod se zdají být shodné, přeci jen s ohledem na: umístění termočlánku ve vztahu k vzorku, rozličné teploty, průtok nosného plynu, dobou zadržení aj. se výsledky těchto metod liší. (Chow et al., 2004; Janssen et al., 2012; Viidanoja et al., 2002).

Termicko-optická analýza vychází ze dvou základních metod. Lišících se v teplotě a optickém stanovení. Konkrétně metody NIOSH 5040 (*National Institute for Occupational Safety and Health*) využívající TOT a metody IMPROVE (*Interagency Monitoring of Protected Visual Environments*) fungující nejčastěji na principu TOR (Miller et al. 2007; Park et al., 2005; Janssen et al., 2012; Schauer, 2003).

Metoda **IMPROVE TOR/TOT protokol** využívá přístroj modelu DRI 2001 termicko/optického analyzátoru uhlíku. Analýze se podrobují částice PM shromážděné na křemíkovém filtru. Korekce na pyrolyzované OC se provádí pomocí laserového odrazu TOR nebo TOT. Uhlík je převeden na CO_2 a redukován na CH_4 , který je detekován plamenovým ionizačním detektorem (FID- *flame ionization detector*). Jako nosný plyn se používá He při postupně stoupajících teplotách od $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ až k $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ nebo $580\text{ }^{\circ}\text{C}$ pro oddělení různých frakcí OC. Rozličné frakce EC jsou od sebe odděleny v atmosféře složené z 98 % He a 2 % O_2 při teplotách od $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ (nebo $580\text{ }^{\circ}\text{C}$) až k teplotám $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ či $840\text{ }^{\circ}\text{C}$. Přičemž char-EC je oddělen od soot-EC na úrovni teplot kolem $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ nebo $740\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Janssen et al., 2012; Chow et al., 2005; Chow et al., 2009; Karanasiou et al., 2010; Schauer, 2003).

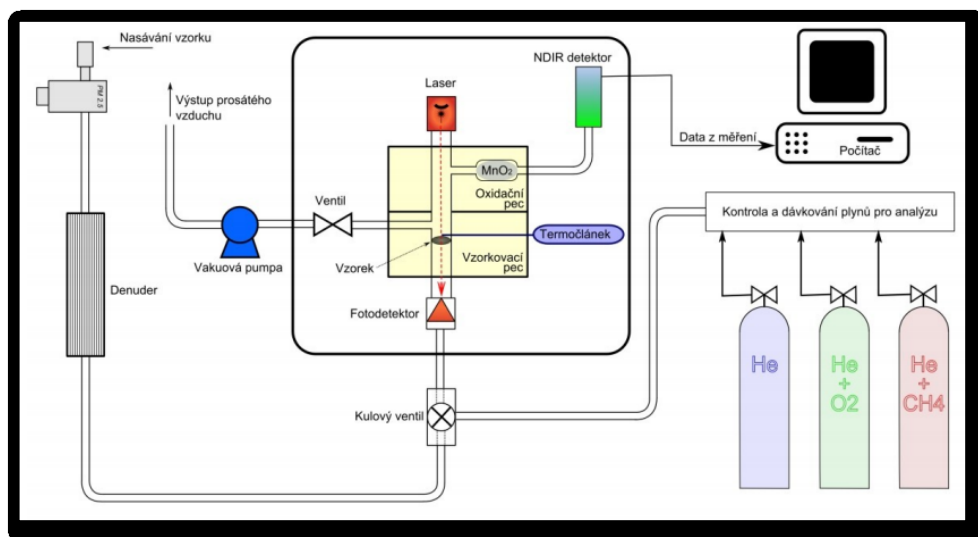
Další významná metoda spadá do protokolu **STN** (*Speciace Trends Network*) **TOR/TOT protokol**. Částice PM shromážděné na filtru z křemíkových vláken, jsou podrobeny termicko-optické analýze metodou NIOSH 5040_TOT. Při této metodě je opět nosným plynem helium s postupně rostoucími teplotami od $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ až k $840\text{ }^{\circ}\text{C}$ pro oddělení různých

frakcí OC. Ve směsi 98 % He / 2 % O₂ při teplotách od 550 °C až k 850 °C jsou indikovány frakce EC. Vzniklý CO₂ je analyzován nedisperzním infračerveným senzorem (NIDR-*non-dispersive infrared detector*). Zdrojem o vlnové délce 660 nm je sledován prostup světla přes filtr. Tato metoda definuje OC jako uhlík odpařený při teplotě pod 850 °C, zatímco uhlík odpařený v atmosféře kyslíku a helia při teplotě nad 850 °C je definován jako EC. (Janssen et al., 2012; Miller et al. 2007; Chow et al., 2005; Kim et al., 2007).

Metoda TOA bude demonstrována na přístroji *The Sunset OCEC analyzer*. Pro termicko-optickou analýzu je hlavním předpokladem fakt, že OC se ze vzorku uvolňuje zahříváním bez přítomnosti kyslíku v heliové atmosféře, zatímco EC se uvolňuje jen v přítomnosti kyslíku. Prvně se při analýze TOA postupným zahříváním vzorku při teplotách od 500 °C do 700 °C v He atmosféře uvolňuje OC (příp. uhličitany jsou-li přítomny). Během této první fáze jsou obvykle některé organické sloučeniny, převedeny na pyrolytický EC (až 30 % z organických frakcí může být pyrolyticky převedeno na EC). Tato pyrolytická konverze je průběžně sledována měřením přenosu laseru (660 nm) přes filtr. V druhé fázi analýzy se teplota nejdříve sníží (na teplotu okolo 500 °C) a heliová atmosféra je nahrazena směsí helia (98 %) s kyslíkem (cca 2 %) a následně se teplota opět zvyšuje až na cca 900 °C (Cheng et al., 2012; Vodička et al., 2009; Sunset Laboratory Inc., 2005; Sunset Laboratory, 2009). Postupným zvyšováním teploty jsou uhlikaté aerosoly uvolňovány z filtru a následně vedeny přes lože s katalyzátorem představovaný granulovaným oxidem manganičitým (MnO₂), na němž jsou oxidací uhlíkové komponenty kvantitativně převedeny na oxid uhličitý (CO₂). Vzniklý CO₂ je následně převeden na metan (CH₄), který je poté detekován FID detektorem (Bae et al., 2004; Reisinger et al., 2008; Sunset Laboratory Inc., 2005; Sunset Laboratory, 2009). Odezvy z FID detektoru a dat laserového přenosu je vypočteno množství OC a EC pro daný vzorek. Výsledek je zobrazen graficky ve formě termogramu (Sunset Laboratory Inc., 2005; Sunset Laboratory, 2009). Případně může být vzniklý CO₂ detekován NDIR detektorem (Vodička et al., 2009; Reisinger et al., 2008, Yu, 2011; QAPP, 2011; Jankowski et al., 2008). Schéma analyzátoru je zobrazeno na **Obrázek 8**. Ve vzorcích s malým podílem celkového množství EC a vysokým podílem absorbujících organických frakcí, bylo zjištěno, že 1-2 % OC může být nesprávně přiřazena zlomku EC. Bylo prokázáno, že přítomnost neabsorbujících anorganických komponentů, jako je například síran amonný

nebo dusičnan amonný (jsou během analýzy odpařovány a způsobují rozptyl světla), mají pouze nepatrný vliv na stanovení EC. Pouze v případech vysoké koncentrace těchto neabsorbujících anorganických komponentů ($> 100 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$) a nízké koncentrace EC, může dojít ke zkreslení celkového výsledku (Sunset Laboratory, 2009).

Pro analýzu OC a EC je velmi vhodný přístroj **Lab OC-EC Aerosol Analyzer** firmy *Sunset Laboratory*, viz **Obrázek 9**. Jelikož tento přístroj k analýze OC-EC aerosolů shromážděných na křemíkových filtrech funguje nejen na principu termicko-optické metody NIOSH 5040, ale je i plně kompatibilní s protokolem IMPROVE (www.sunlab.com).



Obrázek 8 Schéma analyzátoru The Sunset OCEC analyzer firmy Sunset Laboratory (Vodička et al., 2009).



Obrázek 9 Lab OC-EC Aerosol Analyzer firmy Sunset Laboratory (www.sunlab.com).

4.1.4 Termické metody

Jednoduché termické metody

Tato termická metoda byla vyvinuta na Technické univerzitě ve Vídni. Vzorek zachycený na filtru (nebo jeho část) je vystaven nárůstu teploty (od $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) až do maximální teploty $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ v proudu čisté O_2 atmosféry. Vznikající se uhlikaté páry jsou na MnO_2 katalyzátoru (pracuje při teplotě $700\text{ }^{\circ}\text{C}$) konvergovány na CO_2 . Následně se CO_2 měří pomocí NDIR detektoru. Přičemž poslední vrcholy zaznamenané (při nejvyšších teplotách) na termogramu představují celkové množství EC, předchozí vrcholy jsou považovány za OC. Kvantifikace se provádí stanovením plochy pod vrcholy. Přístroj je kalibrován vzorky o známém množství uhlíku (např. použitím sacharózy). Kromě NDIR, se pro vzniklý CO_2 využívají i jiné metody detekce. Buď lze CO_2 měřit coulometrickou titrací, nebo přeměněnou na CH_4 může být detekován FID detektorem. Prvním z omezení jednoduchých termických metod je fakt, že některé části organické hmoty mohou být během spalování převedeny do pyrolytického uhlíku (PC- *pyrolytic carbon*), a potom jsou chybně považovány za EC (toto omezení platí také pro dvoustupňové termické metody). Tvorba PC je menší v oxidačním prostředí kyslíkové atmosféry než v inertním plynu (He , N_2 , Ar). Druhé omezení se týká přítomností anorganických kationtů, jako je draslík (K) nebo sodík (Na) (důležité komponenty při spalování biomasy) mající výrazný vliv na tepelnou evoluci uhlikatých par. V důsledku čehož se vrcholy na termogramu vykreslují rychleji a stanovit rozdíl mezi EC a OC může být velmi obtížné. Pro zlepšení stanovení EC je vzorek velmi často podroben vodné extrakci, při které se odstraňuje vodou rozpustné frakce OC a kationty (Maenhaut, 2009).

Dvou - krokové termické metody

První příkladem je modifikovaná francouzská dvou- kroková termická analýza uhlíku. Během této metody se vzorky nejdříve podrobí předúpravě v páře HCl (kyselina chlorovodíková) za účelem odstranění anorganických sloučenin uhlíku. Následně je v prvním kroku při teplotě $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $100\text{ }\%$ O_2 atmosféře (po dobu 2 hod) odpařován OC. Měření zbývajících obsahu uhlíku na filtru, který je vystaven teplotě $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ opět ve $100\text{ }\%$ O_2 atmosféře se použitím coulometrické titrace CO_2 stanoví EC. TC se určí z jiné části vzorku coulometrickou titrací, bez toho aniž by byl vzorek vystaven předběžné termické úpravě (Maenhaut, 2009; Chow et al., 2009).

Dalším příkladem dvou-krokových metod je VDI metoda, používaná v Leibnizově institutu pro troposférický výzkum (*IFT- Leibniz Institute for Tropospheric Research*) v Německém Lipsku (*Maenhaut, 2009*). Jedná se o dvoustupňovou termografickou metodu. Kdy se vzorek prvně zahřívá až na teplotu 650 °C v bezkyslíkaté inertní atmosféře dusíku za účelem odstranění OC. Posléze se vzorek zahřeje na teplotu 700 °C (resp. 850 °C) v čisté kyslíkové atmosféře. Pomocí CuO (oxidu měďnatého) katalyzátoru jsou vzniklé plynné sloučeniny uhlíku přeměněny na CO₂. Výsledný CO₂ je detekován na NDIR detektoru (*Ballach et al., 2001; Maenhaut, 2009*).

4.2 Porovnání metod

Výše uvedená podkapitola uvádí jednotlivé metody stanovení koncentrací jednotlivých forem uhlíku v aerosolech. Nyní budou jednotlivé metody porovnávány mezi sebou s důrazem kladeným na to, jak výběr metody ovlivňuje samotný výsledek měření a zda lze jednu metodu nahradit druhou.

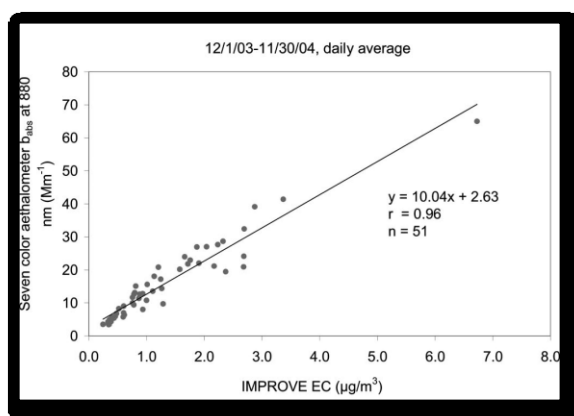
Srovnání čtyřiceti publikovaných studií založených na optických, termických a fotoakustických měřeních BC a EC prokázalo vysokou závislost mezi některými metodami, jiná naopak za použití stejných metod na rozdílných vzorcích už tuto shodu neprokázala. Lepších výsledků dosahovaly vzorky generované v laboratoři, než vzorky získané měřením venkovního ovzduší. Navíc pouze jedna srovnávací studie provedena za účelem získání závislosti mezi BC a EC porovnáním různých metod měření není dostačující (*Park et al., 2006*).

4.2.1 Porovnání optických metod a termo-optických metod

Četné studie provádějící měření volného ovzduší (v nejružnějších prostředích od Arktidy přes oblasti velkých měst) prokázaly vysokou korelaci mezi BC a EC (průměrně korelační koeficient dosahoval hodnoty $r = 0,86 \pm 0,11$). Získání informací o BC se současným využitím metod založených na absorpci světla a termicko-optických metod poukazuje na poměrně vysokou hodnotu poměru EC a BC (mezi 0,7 a 1,3) (*U. S. EPA, 2012*). Poměr mezi BC a EC může záviset na aerosolové směsi a použité metodě. Rozdíl BC/EC je do značné míry také ovlivněn konverzními faktory používaných u optických metod pro přepočet absorpce světla na hmotnostní koncentraci BC. Poměry jsou pravděpodobně ovlivněné rovněž přítomností dalších světlo-absorbujících druhů částic. Specifické

vzájemné srovnání okolnosti (např. lokalita, sezóna, výběr postupu analýzy, optická vlnová délka a aerosolová směs) je velmi důležité pro pochopení a sladění popisovaných rozdílů. Přesto srovnávací studie ukázaly, že odhady EC z termicko-optických metod jsou obvykle spolehlivými prediktory částic BC měřených prostřednictvím metod založených na absorpci světla (*U. S. EPA, 2012; Janssen et. al, 2012*).

Hned několik studií využívá výsledky měření ve velkoměstě Fresno v Kalifornii, měřených od prosince 2003 do listopadu 2004. Měřicí místa se nacházeli v blízkosti komerčních budov, restaurací, kostelů, škol, obytných oblastí a čtyřproudé silnice s mírnou dopravou. Měřicí technika byla umístěna na střechu jedné dvoupatrové budovy. Porovnání výsledku aethalometru (se sedmi vlnovými délkami: 7-AE- 880 nm) s metodou IMPROVE EC vykazuje vysokou korelační závislost ($r=0,96$), viz **Obrázek 10** (*Park et al., 2006*). Výsledky porovnáním koncentrací BC měřenou 7-AE (660 nm) a resp. MAAP (670 nm) oproti koncentraci EC termicko-optickou metodou IMPROVE_A_TOR byly o 0 a resp. 6 % vyšší pro BC. Porovnání koncentrace SunSet termicko-optickou metodou (660 nm) pro EC byla o 47 % nižší než koncentrace EC stanovená IMPROVE_A_TOR. Ve všech případech srovnání však korelační koeficienty byly vyšší nebo rovny 0,87 (*Chow et al., 2009*).

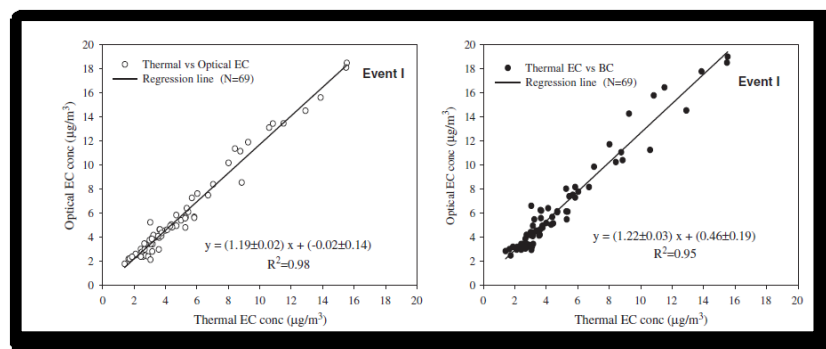


Obrázek 10 Korelační závislost mezi 7-AE (880 nm) a IMPROVE_EC (*Park et al., 2006*).

Porovnání výsledků SunSet Lab analyzátoru OC/EC (pro EC) a aethalometru (pro BC)

Studie provedená v Koreji poukázala na silnou korelační závislost mezi koncentracemi EC zjištěnou termicko-optickou analýzou s hodnotami BC naměřenými aethalometrem. Pod vlivem lesních požárů množství EC dosahovalo hodnoty korelačního koeficientu $r=0,99$ a pro BC $r=0,97$, viz **Obrázek 11**. V závislosti na husté regionální mlze a místním

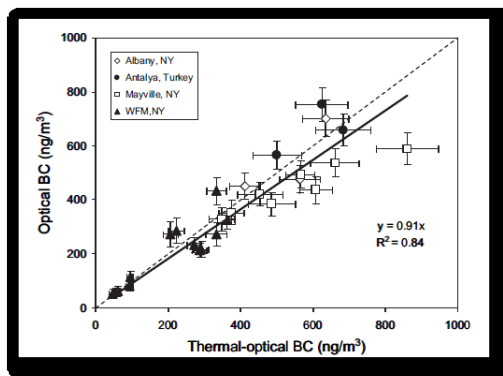
znečištění dosahovaly lineární závislosti korelačního koeficientu $r = 0,95$ pro EC a $r = 0,96$ (Kim *et al.*, 2006). Podobnou, i když přeci jen o něco nižší korelační závislost potvrzuje studie realizovaná v létě roku 2002 v Rochesteru a Philadelphii v USA (přístroj byl umístěn 0,5 km od rušné silnice v Rochesteru a Philadelphii zhruba 1 km). Korelační koeficient mezi EC a BC byl v Rochesteru vyšší ($r = 0,91$) než ve Philadelphii ($r = 0,77$) (Jeong *et al.*, 2004; Ahmed *et al.*, 2009). Rovněž i výsledek studie provedené ve městě Kanpuru v severní Indii (leden 2007 – únor 2008) s dominancí emisí ze spalování uhlí z průmyslových odvětví a domácích topeništích, ve kterých významnou roli hráli i emise ze spalování biomasy vykazuje lineární trend mezi BC a EC ($r = 0,92$) a poměr mezi BC/EC se pohyboval od 0,6 až 1,9 (Ram *et al.*, 2010).



Obrázek 11 Porovnání vztahů mezi EC a BC měřených optickou a termicko-optickou metodou (Kim *et al.*, 2006).

Porovnání výsledků SunSet Lab analyzátoru OC/EC (EC) a OT-21 (BC)

Studie porovnávající koncentraci BC optickou metodu (Magee Scientific Optical Transmissometer Model OT-21) a termicko-optickou metodu (SunSet Lab analyzátoru OC/EC metodou NIOSH TOT) vychází ze vzorků shromážděných na filtrech Whatman 41 (W-41) odebraných ze čtyř různých lokalit Albany (malé město, USA), Whiteface Mountain (USA), Mayville (venkovská oblast, USA) a Antalya (pobřežní město v Turecku) v roce 2002 až 2003. Nejvyšší závislost pro tyto dvě metody byla zjištěna v Albaně ($r = 0,94$) ve Whiteface Mountain dosahoval korelační koeficient hodnoty $r = 0,76$ v Anatalyi pak $r = 0,70$ a nejmenší závislost byla zjištěna v Mayville ($r = 0,66$). Společné vykreslení výsledků ze všech čtyř oblastí ukazuje významnou shodu ($r = 0,92$), viz **Obrázek 12**. Rozdílné hodnoty byly přičítány především rozličnému chemickému složení aerosolů, stejně jako době, po kterou setrávaly v atmosféře. (Ahmed *et al.*, 2009).



Obrázek 12 Srovnání koncentrace BC měřené optickou a termo-optickou metodou (Ahmed et al., 2009).

4.2.2 Porovnání fotoakustických metod s optickými a TOR/TOT metodami

Výsledky (studie Park et al., 2006 ve Fresnu) zjištěné metodou IMPROVE EC vysoce korelovaly s výsledky fotoakustického měření BC ($0,97 < r < 0,99$), ale IMPROVE EC vykazovaly spád 1,5 až 2 krát vyšší koncentrace než fotoakustický analyzátor (1047 nm). Výsledky měřením přístroje Sunset Thermo EC (metoda NIOSH 5040 TOT) s fotoakustickým měřením BC lépe korelují v zimě (prosinec 2003 až únor 2004, $0,95 < r < 0,97$) než v létě (červen až srpen 2004, $0,62 < r < 0,91$) s rozdílem hodnot o cca 10 % vyšších u Sunset Thermo EC než fotoakustického analyzátoru BC v zimě a 5-30 % nižším rozdílem v létě (Park et al., 2006).

Srovnání fotoakustického přístroje a aethalometru

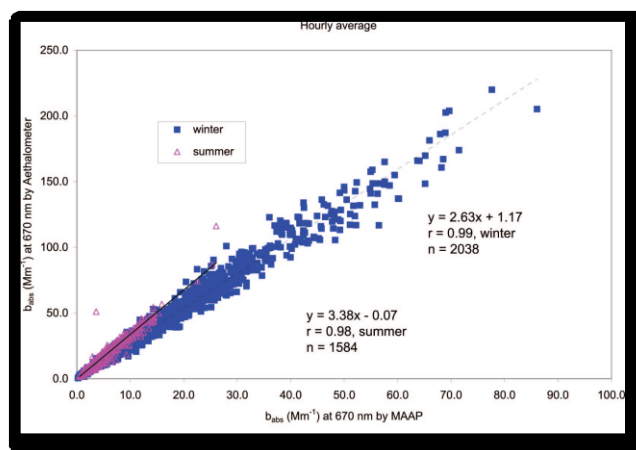
Měření v Budapešti (10. a 16. března 2010) zaměřené na optický koeficient absorpce (OACs-optical absorption coefficients) atmosférických aerosolů srovnávalo výsledky zjištěné aethalometrem (AE-7) a fotoakustickým spektrometrem (s vlnovými délkami 1064, 532, 355 a 266 nm- 4 λ -PAS). U obou přístrojů byla zaznamenána výborná shoda mezi naměřenými hodnotami v blízké infračervené a viditelné oblasti světla, zatímco OACs naměřené 4 λ -PAS v UV oblasti byly systematicky výrazně vyšší než u dat změřených aethalometrem. Tento výsledek byl zapříčiněn Ångströmovým exponentem. Proto má 4 λ -PAS pro aerosoly vyšší diagnostickou hodnotu než aethalometer, tzn. má vyšší citlivost k rozlišování mezi různými zdroji aerosolů (Ajtai, 2011).

Měření ve velkoměstě Fresno v Kalifornii (od 1.8 do 30. 9 2005) byly hodnoty aethalometru AE-7, AE-2 (po upravení algoritmů pro korekci odlehlých hodnot) o 24-69 % vyšší než u PA (532 a 1047 nm) a pro PSAP (467, 530, 660 nm) o 17-28 % vyšší, než

u PA. Čím byly vlnové délky vyšší, tím byly větší i rozdíly mezi jednotlivými přístroji. MAAP (670 nm) vykazoval o 51 % vyšší PM absorpci světla než PA. Nicméně, všechny neopravené i opravené hodnoty aethalometru, PSAP a MAAP vysoce korelovaly ($r \geq 0,95$) s daty naměřenými PA (*Chow et al., 2009; Janssen et. al, 2012*).

4.2.3 Porovnání optických metod

Porovnání výsledku ve Fresnu (Kalifornie), měřených od prosince 2003 do listopadu 2004 ukázalo významnou korelační závislost při porovnání měření jednotlivých měření BC přístrojem MAAP (670 nm) a aethalometru AE-7 ($0,98 < r < 0,99$), viz **Obrázek 13**. Vysokou korelační závislost lze rovněž najít pro výsledky měření BC mezi Sunset Optical (660 nm) a MAAP (670 nm) ($0,90 < r < 0,99$); stejně tak mezi MAAP (670 nm) a fotoakustickým analyzátozem BC (1047 nm) ($0,95 < r < 0,99$) a v neposlední řadě měřením koncentrací BC aethalometrem (7-AE) a aethalometrem (se dvěma vlnovými délkami 2-AE) při vlnové délce 880 nm dosahovalo významné závislosti $0,98 < r < 0,99$ a při vlnové délce 370 nm dosahoval korelační koeficient hodnot $0,96 < r < 0,99$ (*Park et al, 2006*). Měření provedená roku 2005 ve Fresnu prokázala shodu pro data získaná 7-AE (660 nm) a MAAP (670 nm) BC naměřená roku 2003-2004. Přičemž koncentrace BC naměřená 7-AE (660 nm) a MAAP (670 nm) BC souhlasila s přesností na 1 %, podobně jako 3 % zjištěné v létě 2004, avšak rozdíl byl mnohem vyšší (10-20 %) v průběhu zimy 2003-2004. Všechny korelace pro optické metody zjišťující koncentrace BC měření byly $r \geq 0,94$. Nejvyšší závislost byla zjištěná pro AE-7 v porovnání s AE-2 ($0,99 < r < 1$). Pro Sunset Optical BC (660 nm) s AE-7 $r = 0,94$, Sunset Optical BC (660 nm) a MAAP (670 nm) činil korelační koeficient hodnoty $r = 0,99$ (*Chow et al., 2009*). BC koncentrace (stanovená v $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), není měřená přímo, ale je odvozena od absorpčního koeficientu, který se volí v závislosti na vlnové délce dopadajícího světla (λ), velikosti částic, hustotě, indexu lomu a morfologii. Proto je při porovnávání optických metod důležitým ukazatelem právě absorpční koeficient (*Chow et al., 2009; U. S. EPA, 2012; Slowik et al., 2007*). Z výsledků těchto porovnávacích studií lze jednoznačně konstatovat, že stanovení BC různými optickými metodami vykazuje vysokou korelační závislost a při zvolení kterékoliv metody lze očekávat obdobné výsledky koncentrací BC.



Obrázek 13 Závislost mezi měření BC přístrojem MAAP (670 nm) a aethalometru AE-7 v zimním (prosinec 2003 až únor 2004) a letním období ve Fresno (červen až srpen 2004) (Park et al, 2006).

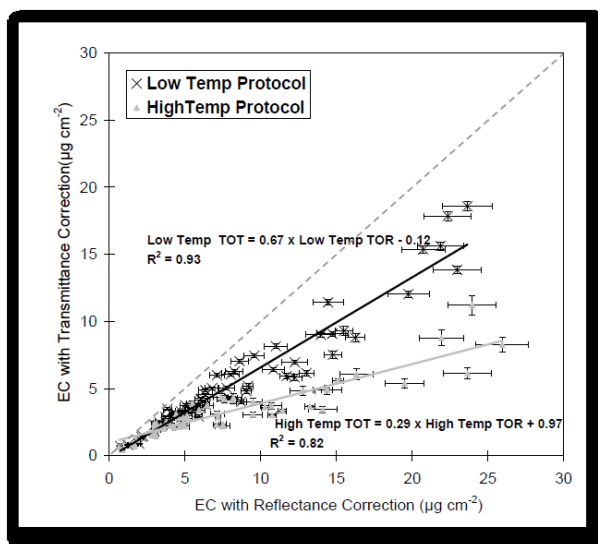
4.2.4 Porovnání termo-optických metod

Četnými srovnávacími studiemi pro metody TOA, vyplývá fakt, že je-li analýza částic vzorku provedena pomocí různých TOA metod, výsledkem je řada odhadů EC, které se mohou lišit i o jeden řád. Na tom se podílí do značné míry využití vzorků neznámého složení a systematické vysvětlení, jak složení ovlivňuje měření TOA. Pochopení fyzikálních a chemických procesů probíhajících v průběhu TOA je důležitým krokem v optimalizaci metod TOA. Pro přesné měření (Kirchstetter a Novakov, 2007; Janssen et. al, 2012; Watson et al., 2005). Protokol IMPROVE_TOR při použití termicko-optického analyzátoru uhlíku vybaveného laserovým zdrojem odrazivosti, k opravě pyrolyzovaných OC, se v současné době zdá být nejspolehlivější metodou měření koncentrace OC a EC z integrovaných filtrů než metoda NIOSH (Janssen et. al, 2012; U. S. EPA, 2012; Schauer, 2003). Srovnání ukázaly, že data pro EC měřena metodou NIOSH TOT byla obvykle nižší než za použití IMPROVE_TOR, s koeficientem 2 pro stejný soubor vzorků. Rozdíl dat OC a EC mohl být způsoben rozdíly v kalibraci analytických postupů, OC-EC definici, nedostatečném času zadržení v jednotlivých termických fázích a pravděpodobnou existenci systematických chyb mezi těmito dvěma analytickými protokoly (Park et al., 2005).

Studie provedená v Kalifornii (Fresno) srovnávala koncentrace EC získaných metodou TOT a TOR., přičemž vzorky byly rozděleny podle vysoké (Hight) a nízké (LOW) teploty. Jako vysoká teplota používaná během této analýzy je označovaná teplota vyšší než 850 °C, zatímco u nízké teploty do 800 °C. Na **Obrázek 14** je zobrazen vztah EC stanového metodou TOT ve srovnání s EC metodou TOR pro vysoké a nízké teploty protokolu

analýzy. EC metodou TOT byl v obou případech (nízké i vysoké teploty) nižší než TOR (Watson *et al.*, 2005; Chow *et al.*, 2004). Ze závěru srovnání termicko-optických metod ve Fresnu (roku 2005) plyne, že 24- hodinová koncentrace EC stanovená metodou IMPROVE_TOR byla o 23 % vyšší, než EC stanovená IMPROVE_TOT a o 29 % vyšší než STN_TOT. Metoda NIOSH 5040_TOT poskytla o 45 % nižší 24-hodinovou koncentraci EC, než že IMPROVE_A_TOR. Koncentrace EC stanovené francouzskou dvou-krokovou analýzou byla o 3 % vyšší než IMPROVE_A_TOR (ačkoli srovnáváno bylo pouze 8 páru vzorků). Ve všech výše uvedených případech byly korelační faktory $r \geq 0,87$ (Chow *et al.*, 2009).

Celkem 333 PM_{2,5} vzorků bylo shromážděno ze čtyř lokalit v jihovýchodní oblasti USA (během čtyř ročních období 2003 – 2005). Koncentrace TC měřené metodou NIOSH i IMPROVE byly srovnatelné. Rozdělení OC a EC se však významně lišilo. Koncentrace NIOSH definované EC byly nižší (až do 80 %), než EC měřené IMPROVE metodou. Rozpor mezi stanovením EC metodou NIOSH a IMPROVE byl větší na jaře ve srovnání se zimou, v důsledku spalování biomasy, produkující značné množství OC (Cheng *et al.*, 2011a).



Obrázek 14 Vztah EC stanoveného metodou TOT ve srovnání s EC metodou TOR pro vysoké a nízké teploty (Chow *et al.*, 2004).

5 Emisní faktory BC pro různé druhy paliv a technologie

Jak již bylo popsáno výše, zdrojem emisí částic BC je **nedokonalé** spalování biomasy a fosilních paliv. *Mezi čtyři hlavní typy zdrojů emisí BC patří:*

1. otevřené spalování biomasy, vzniklé činnosti člověka (pro zemědělské účely, spalování zbytků po sklizni, vypalování lesů aj) a přírodní činnosti (lesní požáry a požáry savan);
2. spalování uhlí a biomasy v domácích topeništích (tradičními spalovacími technologiemi);
3. dieselové motory v dopravě a pro průmyslové využití;
4. průmyslové procesy (výroba ropných produktů) a výroba elektrické energie (spalováním uhlí), většinou z menších kotlů. (*Bond et al., 2004; USAID, 2010, Bice et al., 2009; Ramanathan a Carmichael, 2008*).

Zatímco spalování biomasy může být dominantním zdrojem BC především v tropických oblastech a nad většinou jižní polokoule, role spalování fosilních paliv (z průmyslových zdrojů a dieselové dopravy) je obvykle více důležitá v městských oblastech, zejména na severní polokouli (*Pakkanen et al., 2000; Saha a Despiau, 2009*).

Analýzou radioaktivního uhlíku (^{14}C), lze kvantitativně zjistit, zda částice BC pochází ze spalování biomasy (obsahující tzv. „živou“ současnou úroveň ^{14}C) nebo fosilních paliv (tzv. „mrtvý“ volný ^{14}C) (*Zencak et al., 2007; Shrestha et al., 2010*). Biomasa bohatá na lignin (součástí dřevnaté hmoty) produkuje mnohem více částic BC, než biomasa bohatá na celulózu (*Bischofberger, 2008*).

Ve vyspělých státech došlo k značnému snížení emisí BC pocházejících z průmyslových procesů, spalování uhlí a částečně i dieselové dopravy, využitím novějších spalovacích technologií a tzv. motorů druhé generace. Kdežto v rozvojových zemích, mezi něž patří regiony jižní Asie, východní Asie, jihovýchodní Asie, Afriky produkují značné, stále rostoucí množství emisí BC pocházející ze spalování biomasy. Za největšího přispívatele globálních emisí BC je považovaná Čína (hlavně z důvodu husté dopravy, špatných spalovacích technologií průmyslových procesů a spalování uhlí), hned za ní následuje

Indie (emise BC pocházejí především ze spalování biomasy) (*USAID, 2009; Chen et al, 2006; Bice et al., 2009; Cao et al., 2009*).

Mezi hlavní zdroje emisí částic BC ve velkých částech Evropy patří nedokonalé spalování nafty v dieselových motorech a neúplné spalování biomasy (z domácích topenišť). Nárůst produkce částic je zřetelný zejména v zimních měsících, spojený nejen s topnou sezónou, ale také se zhoršenými rozptylovými podmínkami (*Herich et al. 2011; Hyvärinen et al. 2011*).

Emisní faktor (EF) BC představuje hmotnost emitovaných částic BC na jednotku hmotnosti paliva (vyjádřen v gramech emitovaných BC na kilogram spotřebovaného paliva: $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, nebo pro dopravní prostředky může být vyjádřen jako $\text{g}\cdot\text{km}^{-1}$) (*Chow et al, 2009a*). Emisní faktor závisí nejen na povaze spalovacího procesu, ale i na množství paliva, na stupni technické údržby spalovací komory a dalších rozličných faktorech. Pro neefektivní spalování uhlí v domácích kamnech je EF řádově vyšší, než pro účinné spalování uhlí ve velkých elektrárnách. Dva dieselové kamiony mohou spotřebovat stejné množství paliva, ale jeden z nich může emitovat až tisíckrát více částic BC než druhý, v závislosti na technickém stavu spalovací komory (*Kucbel, 2011*).

BC koncentrace mohou být převedeny na specifické emise [$\text{g (BC) na kg (paliva)}$] za použití následující rovnice:

$$EF_{BC} = \frac{BC_{conc}}{1,29 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} \cdot \frac{Q_{exh}}{BSFC} \quad (1.1)$$

kde: EF_{BC} = specifické emise BC pro palivo v $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ použitého paliva

BC_{conc} = koncentrace BC v $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Q_{exh} = specifický hmotnostní průtok výfukového plynu v $\text{kg}\cdot\text{kWh}^{-1}$ na mokré bázi

$BSFC$ = specifická spotřeba paliva při brzdění v $\text{kg}\cdot\text{kWh}^{-1}$ (*CIMAC, 2012*).

Obecně platí, že vytvoření BC emisní charakteristiky zahrnuje následující tři kroky. V prvním kroku definuje původ emisí BC a využívající tyto informace: země (stát), zdroj, nebo specifické faktory PM emisí získané přímo z měření nebo z literatury. Druhý krok odhaduje emisní faktory pro každou z frakcí PM a zastoupení BC v těchto frakcích PM. Poslední krok spočívá ve výpočtu emisí BC podle následující rovnice (*Chow et al., 2009a, Kupiainen a Klimont, 2004; Bond et al., 2007, Bond et al., 2004*)

$$BC_{i,y} = \sum_{j,k,m} BC_{i,j,k,m,y} = \sum_{j,k,m} A_{i,j,k} EF_{i,j,k,y} \chi_{k,y} (1 - eff_{m,y}) X_{i,j,k,m} \quad (1.2)$$

kde: $BC_{i,y}$ = emise BC v regionu i za zlomek velikosti částic y ;

$BC_{i,j,k,m,y}$ = emise BC v regionu i , odvětví j , zdroj k a technologie k omezení emisí m za zlomek velikosti částic y ;

$A_{i,j,k}$ = činnosti pro daný region i , odvětví j a zdroje k (např. spotřeba uhlí v elektrárnách);

$EF_{i,j,k,y}$ = emisní faktor PM v regionu i , odvětví j , zdroj k a velikost frakce y (např. v gramech na jednotku spotřebovaného paliva);

$\chi_{k,y}$ = BC zlomek nebo množství v PM zdroje k a velikostní frakce y ;

$eff_{m,y}$ = emisní snížení účinnosti technologie pro omezení emisí m velikostní frakce y ;

$X_{i,j,k,m}$ = skutečná míra plnění opatření omezení emisí pro region i , odvětví j , zdroj k a omezení emisí technologie m (např. procent z celkového uhlí spalovaného v elektrárnách, které jsou vybaveny elektrostatickými odlučovači).

Pokud není použito žádné omezování emisí, snižování emisní účinnosti je rovno nule (tj., $eff = 0$ a $X = 1$). V tomto případě, je výpočet emisí snižena na produkt činnosti (A) a emisní faktor (EF).

Chow et al. (2009a) provedli zhodnocení několika studií zaměřených na emisní faktory BC, viz **tabulka 1**. Emisní faktory pro spalování fosilních paliv v závislosti na druhu paliva a zdrojovém odvětví se EF_{BC} pro tuhá paliva pohyboval od 1 až 10 g·kg⁻¹ pro kapalná paliva 0,06 až 2 g·kg⁻¹ a pro plynná paliva 6·10⁻⁵ až 0,05 g·kg⁻¹.

Emisní faktory pro spalování biomasy se pohybovaly v rozmezí 1 až 2,2 g·kg⁻¹.

Pro silniční dopravu uvádí následující hodnoty emisních faktorů BC. Velikost emisního faktoru BC pro kategorii silničních lehkých užitkových benzinových vozidel se pohybovala od 0,006 do 0,43 g·kg⁻¹. Pro silniční vznětové motory se emisní faktory BC pohybují od 0,11 až do 3,6 g·kg⁻¹. BC emisní faktory pro nesilniční dieselové motory (např. železniční dieselové motory) byly vypočítány v rozmezí od 0,29 až 3,7 g·kg⁻¹.

Pro uhelné elektrárny se EF_{BC} emisní faktory vyskytovaly v hodnotách 0,009 až 5,4 g·kg⁻¹.

Pro topeniště a kamna spalující dřevo se EF_{BC} nachází v rozmezí hodnot od 0,044 až 0,55 $g \cdot kg^{-1}$. Emisní faktory BC pro zemědělské spalování biomasy vykazuje hodnoty 0,47 - 1,2 $g \cdot kg^{-1}$. Pro kategorii lesní spalování biomasy dosahovaly EF_{BC} hodnoty od 0,56 do 0,61 $g \cdot kg^{-1}$.

Tabulka 1 Hodnocení emisních faktorů z různých zdrojů spalování (Chow et al., 2009a).

Kategorie zdroje emisí ^a	Globální měřítko			Regionální měřítko		
	<i>Liousse et al., 1996</i>	<i>Cooke et al. (1999)</i>	<i>Bond et al. (2004)</i>	<i>Reddy and Venkataraman (2002a, 2002b)</i>	<i>Streets et al. (2003)</i>	<i>Cao et al. (2006)</i>
	(g·kg ⁻¹)					
<i>Lehké silniční benzínové motory</i>	NA	0,03-0,15	0,08-0,43	0,05-0,08	0,08 ^b	0,006-0,08 ^b
<i>Lehké silniční dieselové motory</i>	0,4 ^f	2-10 ^b	1,3-3,6 ^b	2,42	1,1 ^b	0,11-2 ^b
<i>Těžké silniční dieselové motory</i>	0,4 ^f	2-10 ^b	1,3-3,6 ^b	1,93	1,1 ^b	0,11-2 ^b
<i>Nesilniční benzínové motory</i>	NA	NA	0,1	NA	0,08 ^b	NA
<i>Nesilniční dieselové motory</i>	NA	0,35-2	0,34-3,7	0,29 ^c	1,1 ^b	NA
<i>Uhelné elektrárny</i>	1,1-2,2	0,149-1,98	0,002-0,009	0,077	0,0001-0,032	0,003-0,32
<i>Domácí spalování uhlí</i>	1,1-2,2	1,39-4,1	0,76-5,4	0,18-1,83	0,12-3,7	0,12-5
<i>Biomasa z krbů nebo kamen na dřevo</i>	1,32	NA	0,3-1,4	0,41	1	0,41-1
<i>Biomasa z kotlů</i>	NA	NA	0,044-0,55	NA	NA	NA
<i>Biomasa ze zemědělství</i>	0,06-0,1	NA	1	0,47	0,58-0,9	0,5-1,2
<i>Lesní požáry biomasy</i>	0,81-1,53	NA	0,56-0,61	0,98	NA	0,56-0,98
<i>Zjištěné Nejistoty</i>	NE	NE	ANO	NE	ANO	NE

a. Tyto kategorie mohou obsahovat jednu nebo více podkategorií z emisních zásob

b. Na základě druhu paliva (benzínu a nafty), nebyl rozdíl mezi lehkým benzínovým a dieselovým motorem.

c. železniční lokomotiva

Následující tabulky podávají přehled o jednotlivých emisních faktorech získaný z literárních dat. Lze si povšimnout, že hodnoty se vždy liší. Je to dáno skutečností, že emisní faktory jsou ovlivněny podmínkami uvedenými výše a zároveň, vždy musí být bráno v potaz, na jakém reprezentativním vzorku byl tento faktor vypočítán.

Tabulka 2 Přehled jednotlivých emisních faktorů získaný z různých studií (Kupiainen a Klimont, 2004).

Zdroj	Jednotka	EF BC	Poznámky
Emisní faktory BC pro spalování dřeva			
<i>Andrae & Merlet, 2001</i>	$\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	0,59	Spalování biopaliv
<i>Fine et al., 2002</i>	$\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	0,231	V částicích $\text{PM}_{2,5}$ z topeniště spalujícího tvrdé dřevo
		0,211	
		0,095	
		0,082	V částicích $\text{PM}_{2,5}$ z topeniště spalujícího tvrdé a měkké dřevo
		0,662	
		0,227	
Emisní faktory BC pro lehké automobily s benzínovým motorem			
<i>Bezolovnatý benzín</i>			
<i>Schauer et al., 2002</i>	$\text{mg}\cdot\text{km}^{-1}$	0,8	V částicích $\text{PM}_{2,5}$ měřených u devíti vozidel s katalyzátorem rok výroby 1981-1986 v USA
<i>Schauer et al., 2002</i>	$\text{mg}\cdot\text{km}^{-1}$	8,3	V částicích $\text{PM}_{2,5}$ měřených u dvou vozidel s katalyzátorem rok výroby 1969 a 1970 v USA
<i>Přímé vstřikování paliva do motoru</i>			
<i>Lappi et al., 2001</i>	$\text{mg}\cdot\text{km}^{-1}$	1,0-6,7	V částicích $\text{PM}_{2,5}$ měřených při 50 km/h v Evropě

Tabulky 2-6 hodnotí emisní faktory, jež byly vypočítány podle dat získaných ze statistických energetických ročenek Číny (z let 1986-2010).

Při spalování fosilních paliv a biopaliv v lokálních topeništích zdokumentováno v **tabulce 2** byl nejvyšší emisní faktor odhadnut pro černé uhlí, pro dřevo byl emisní faktor zhruba o polovinu menší. To potvrzuje důvod, proč se v porovnání s ostatními druhy paliv fosilní paliva a biomasa nejvíce podílí na příspěvku globálních emisí částic BC.

Tabulka 3 Emisní faktory BC pro spalování v domácích topeništích (Qin a Xie, 2011).

Emisní faktory BC pro fosilní paliva a biopaliva spalované v domácích topeništích uvedené v g kg ⁻¹	
<i>brikety z černého uhlí</i>	0,09
<i>antracitové brikety</i>	0,004
<i>černé surové uhlí</i>	3,05
<i>antracitové surové uhlí</i>	0,007
<i>petrolej</i>	0,12
<i>plyny</i>	0,0001
<i>zemědělský odpad</i>	0,77
<i>dříví</i>	1,49

Velmi podrobně byly zmapovány emisní faktory pro dopravu s ohledem na typ vozidla a normu EURO. Jak uvádí následující **tabulka 3**. Je zcela očividné, že pro dieselové automobily ať již autobusy, těžké nákladní vozy aj. jsou hodnoty emisních faktorů mnohonásobně vyšší než pro vozidla poháněná benzínovým motorem.

Tabulka 4 Emisní faktory BC pro dopravu (Qin a Xie, 2011).

Typy vozidel	Euro 0	EURO I	EURO II	EURO III	EURO IV
	(g·kg ⁻¹)				
<i>benzínové autobusy</i>	0,0208	0,0208	0,0208	0,0208	0,0208
<i>dieselové autobusy</i>	0,6811	0,3406	0,1703	0,1703	0,1703
<i>osobní benzínové vozy</i>	0,0058	0,0058	0,0058	0,0058	0,0058
<i>osobní dieselové automobily</i>	0,2838	0,0568	0,0568	0,0454	0,0454
<i>benzínové těžké vozy</i>	0,0208	0,0208	0,0208	0,0208	0,0208
<i>dieselové těžké vozy</i>	0,5108	0,3406	0,1703	0,1703	0,0568
<i>benzínové ostatní nákladní vozy</i>	0,0116	0,0116	0,0116	0,0116	0,0116
<i>dieselové ostatní nákladní vozy</i>	0,5331	0,2228	0,2228	0,2228	0,0982
<i>dvoutaktní motocykly</i>	0,0095	0,0048	0,0024	0,0010	0,0010
<i>čtyřtaktní motocykly</i>	0,0014	0,0014	0,0005	0,0005	0,0005

Pozn. 1: Emisní faktory BC pro konkrétní typ vozidla byly učeny podle výsledků modelu COPERT (Qin a Xie, 2011).

Pozn. 2: Emisní norma Euro stanovuje limitní hodnoty výfukových exhalací (C_nH_m , CO a NO_x) Euro 1 začalo platit od roku 1993. V roce 1996 pak EURO 2, 2001 EURO 3, 2005 EURO 4 a od roku 2009 platí EURO 5. Platí, že čím vyšší číslo EURO norma má, tím jsou emisní limity pro jednotlivé výfukové exhalace nižší (Lapčík, 2009).

Emisní faktory pro dieselové a benzínové motory jsou poměrně dobře známy. Problém nastává při porovnání výsledku testů provedených v laboratoři a za reálných jízdních podmínek. Další nedostatek emisních faktorů v dopravě plyne z toho, že neexistují téměř žádné studie zabývající se stanovením emisních faktorů pro nesilniční vozidla, jako jsou např. například zemědělské stroje (traktory, kombajny), nebo stroje využívané ve stavebnictví (buldozéry, pásová vozidla aj.). Benzinové motory produkují mnohem nižší množství částic BC oproti dieselovým v důsledku toho, že u tohoto druhu motoru dochází k promíchávání paliva se vzduchem (*Bond et al., 2012*).

Dále byly v Číně spočítány emisní faktory pro různé druhy paliv využívaných v různých průmyslových odvětvích a energetice, viz **tabulky 4, 5**. Kdy nejvyšších hodnot emisního faktoru bylo dosaženo pro koks zpracováváný mechanickou cestou, nejméně se na produkci částic BC podílí plyná paliva.

Tabulka 5 Emisní faktory BC pro různá paliva používaná v odvětví průmyslu (*Qin a Xie, 2011*).

Surové emisní faktory pro BC v odvětví průmyslu v Číně uvedené v g kg ⁻¹	
<i>surové uhlí</i>	0,32
<i>briketové uhlí</i>	0,003
<i>koks</i>	0,03136
<i>petrolej</i>	0,117
<i>topný olej</i>	0,0396
<i>zkapalněný ropný plyn</i>	0,0676
<i>plyny</i>	0.0001
<i>původní koksování</i>	0,97
<i>mechanické koksování</i>	3,8

Pozn.: Tučně je zvýrazněná hodnota využitá pro výpočet emisí BC z průmyslu v Ostravě

Tabulka 6 Emisní faktory BC pro různá paliva používaná v odvětví elektrické energie (*Qin a Xie, 2011*).

Surové emisní faktory pro BC v odvětví výroby elektrické energie uvedené v g kg ⁻¹	
<i>surové uhlí</i>	0,32
<i>briketové uhlí</i>	0,003
<i>koks</i>	0,03136
<i>topný olej</i>	0,0396
<i>plyny</i>	0.0001

Pozn.: Tučně je zvýrazněná hodnota využitá pro výpočet emisí BC z energetiky v Ostravě

V neposlední řadě byly touto čínskou studií vyčísleny emisní faktory pro spalování různých typů biomasy, jak uvádí **tabulka 6**. Přičemž bylo zjištěno, že pokud dojde k lesnímu požáru, podílí se nejvíce na produkci částic BC. Emisní faktory pro ostatní druhy biomasy se pohybují v rozmezí 0,48-0,82 g kg⁻¹.

Tabulka 7 Emisní faktory BC pro spalování různých typů biomasy v Číně (*Qin a Xie, 2011*).

	pšenice	kukuřice	bavlna	cukrová třtina	olejové plodiny	sláma	lesní požár	požár louky
<i>EF</i> (g kg ⁻¹)	0,52	0,78	0,82	0,69	0,69	0,69	0,99	0,48

Tabulka 7 uvádí emisními faktory získané měřením na třech nejběžněji používaných typech kotlů pro vytápění domácnosti v Číně. Experiment byl proveden se 6 druhy uhlí vyskytujících se ve dvou formách, buď jako tzv. surové kusové uhlí nebo brikety. Nejvíce významný faktor byl nalezen pro středně bituminozní uhlí (MVB).

Tabulka 8 Emisní faktory BC pro jednotlivé druhy uhlí (*Chen et al., 2009*).

Emisní faktory BC pro jednotlivé druhy uhlí v g kg ⁻¹				
<i>druh uhlí</i>	Brikety s proplástkou		Surové kusové uhlí	
	GM ^a	SD ^b	GM ^a	SD ^b
<i>antracit</i>	0,004	2,76	0,007	2,81
<i>rašelina</i>	0,043	1,78	2,15	2,81
<i>MVBuhlí</i>	0,25	2,10	13,25	1,43
<i>HVBuhlí</i>	0,060	3,75	0,99	6,22
<i>černé uhlí</i>	0,087	1,38	3,05	1,82
<i>černé uhlí bez MVB</i>	0,051	1,45	1,46	1,49

a) GM Geometrický průměr; b) Geometrická směrodatná odchylka

V_{ysoce} V_{daf} (Obsah prehavé hořlaviny v sušině paliva) *živičné* (bituminózní) uhlí (HVB), *středně V_{daf}* živičné uhlí (MVB), *nízce živičné uhlí* (LVB). Jednotlivé druhy byly spalovány ve třech různých topeništích.

Existuje mnoho faktorů, které ovlivňují tvorbu uhlíkatých aerosolů v uhelném kouři. Jedná se zejména o: (I.) Stupeň prouhelnění uhlí (černé uhlí až antracit);(II.) druh spalovaného uhlí (surové kusové uhlí a brikety s proplástkou);(III.) účinnost spalování uhlí v topeništi (*Chen et al., 2009*).

5.1 Výpočet emisní bilance pro průmysl v Ostravě

Celková emisní bilance byla vypočítána podle rovnice 1.2. Přestože v provozech existují technologie pro omezení emisí m velikostní frakce y , tedy ukazatelé $eff_{m,y}$ a $X_{i,j,k,m}$. Nebylo možné od producentů (průmyslových podniků a teplárny) emisí v Ostravě zjistit přesné údaje. Z tohoto důvodu byly celkové emise BC v regionu Ostrava vypočítány bez ukazatelů $eff_{m,y}$ a $X_{i,j,k,m}$, tedy, podle zjednodušeného vztahu rovnice 1.2:

$$BC_{i,y} = \sum_{j,k,m} BC_{i,j,k,m,y} = \sum_{j,k,m} A_{i,j,k} EF_{i,j,k,y} \quad (1.3)$$

Vstupní údaje k emisím BC

Zjištěné údaje k hodnotě $A_{i,j,k}$:

Čez a.s. Teplárna Vítkovice: množství spotřebovaného uhlí v roce 2011 činilo: 134 938 t (*osobní sdělení: Martin Řepišťák*).

OKK Koksovny, a.s. v průběhu roku 2011 vyrobily 770 kt koksu. Pro výrobu bylo použito 872,1 kt koksovatelného uhlí a 110,6 kt ostřidel (OKK a.s., 2011).

Vítkovice heavy machinery a.s. za rok 2011 bylo spotřebováno přibližně 1200 t sibiřského antracitu (*osobní sdělení: Roman Heide*).

ArcelorMittal Ostrava a.s. spotřeba uhlí za rok 2011 byla :1 544 448 t mokrého uhlí, to je 1 406 401 t suchého uhlí (po odečtení vlhkosti), a z toho bylo vyrobeno 1 171 316 t celkového koksu mokrého, čili 1 104 990 t suchého koksu. (*osobní sdělení: Dušan Šokala*).

Jelikož pro Ostravu nejsou známy emisní faktory pro BC z jednotlivých průmyslových odvětví v závislosti na použitém palivu, byly pro hodnotu $EF_{i,j,k,y}$ použity emisní faktory zjištěné v Číně viz tučně vyznačené hodnoty v **tabulce 5 a 6**.

Koksovny:

$$BC = (770000 + 1\,104\,990) \cdot 0,97 \cdot 10^{-3} = 1818,74 \text{ g/t spotřebovaného paliva}$$

Elektrárny:

$$BC = 134\,938 \cdot 0,32 \cdot 10^{-3} = 43,2 \text{ g/t spotřebovaného paliva}$$

Výroba oceli:

$$BC = 1200 \cdot 0,32 \cdot 10^{-3} = 0,384 \text{ g/t spotřebovaného paliva}$$

$$\Sigma BC = \underline{\underline{1862 \text{ g/t spotřebovaného paliva}}}$$

6 Stanovení jednotlivých forem uhlíku v imisích

Kapitola se zabývá stanovením koncentrací BC měřených optickou metodou na území města Ostrava. Snaží se nalézt určitou závislost mezi vybranými meteorologickými parametry a koncentrací BC. Další bod pojednává o tom, jaký vliv mají jednotlivé délky na koncentrací BC. Kapitolu uzavírá zjišťování vztahu mezi částicemi BC a PM₁₀. Další formy uhlíku v imisích stanovovány nebyly.

6.1 Využití Aethalometru pro měření BC na území města Ostravy

Denním měřením v období od 9.1. 2012 do 21.3. 2013 na území městské části Ostrava-Zábřeh přenosným aethalometrem model AE42 *firmy Magee Scientific* se zdrojem o sedmi vlnových délkách (370, 470, 520, 590, 660, 880 a 950 nm), viz **Obrázek 15 a**, bylo realizováno optické měření koncentrací BC. Měření probíhalo denně v rozmezí od 20.00 do 21.00 hodin. Během sledovaného období bylo celkově provedeno měření po dobu 437 dnů. Současně s koncentracemi BC byly, ve stejné lokalitě a období přístrojem DustTrakTM aerosol monitor model 8535 *firmy TSI*, viz **Obrázek 15 b**, měřeny koncentrace částic PM. Konkrétně se jedná o frakce PM₁, PM_{2,5}, PM₁₀ a TSP (*Total suspended particulates* = celkové suspendované částice). Zdravotní ústav se sídlem v Ostravě (ZUOVA) poskytl údaje meteorologických parametrů (*relativní vlhkost, směr a rychlost proudění větru, tlak, teplota*) pro ověření vlivu meteorologických parametrů na koncentraci BC v ovzduší. Pro data od 1.1. 2013 do 21.3. 2013 byla provedena závislost mezi koncentrací BC a denním úhrnem srážek, přičemž údaje o srážkách byly poskytnuty českým hydrometeorologickým ústavem (ČHMÚ) se sídlem v Ostravě.

Měření absorpce záření částic BC při různých vlnových délkách, bylo provedeno na souboru dat měřených od 9.1.2012 do 30.11.2012. Od 1.12. 2012 došlo k výměně externí paměťové karty v aethalometru, ta však nekorespondovala s parametry přístroje a tudíž koncentrace při jednotlivých vlnových délkách od tohoto data nebyly zaznamenány.

Statistický výpočet, zpracování grafů a korelační analýza dat byla provedena pomocí softwaru Excel 2010 *firmy Microsoft office*. Kritická hodnota korelačního koeficientu na hladině významnosti 0,05 byla stanovena na hodnotu **r = 0,55**.



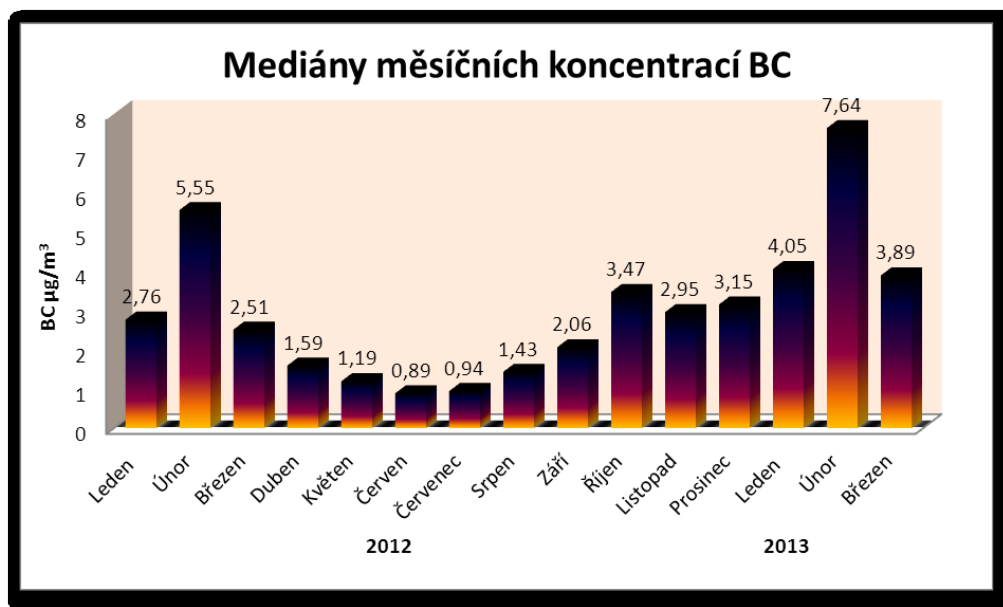
Obrázek 15 a) Přenosný Aethalometer Model AE42, b) DustTrak™ model 8535 (Raclavská, 2013).

Pro sledované období byla mediánem stanovena průměrná koncentrace BC **2,22** $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Průměrná koncentrace BC vztažená pouze pro období roku 2012 činí 1,99 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Při podrobnějším rozdělení jednotlivých koncentrací BC na jednotlivé měsíce, viz **Obrázek 17**, je patrné, že nejnižších koncentrací BC bylo dosaženo v červnu s hodnotou rovnou 0,89 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, nejvyšší průměrná koncentrace BC 7,63 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ byla naměřena v únoru 2013. Dále jde z měsíčního rozdělení všech hodnot vyčíst zřejmý rozdíl koncentrací BC během podzimních a zimních měsíců oproti jarním a letním měsícům. To ostatně potvrzují i mediány hodnot stanovené pro jednotlivé měsíce ročních období, zobrazených na **Obrázek 17**. Přičemž data pro roční období nebyly rozděleny podle meteorologického ani astronomického hlediska, ale dle jednotlivých měsíců, které jsou pro dané roční období typické. Tedy např. jaro zahrnovalo hodnoty naměřené v období od 1.3. 2012 do 31.5. 2012. Pro letní měsíce byla stanovena hodnota 1,03 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a pro zimní 4,01 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. K nárůstu koncentrací BC dochází pozvolna od září, které nakonec graduji v únoru a od března poté opětovně klesají, až dosáhnou minimálních hodnot v období letních měsíců. Trojnásobný nárůst koncentrace BC v období zimy je z největší pravděpodobností zapříčiněn častým inverzním charakterem počasí a s tím souvisejícím špatným rozptylem částic a zároveň zvýšením spalovacích procesů v lokálních topeništích.

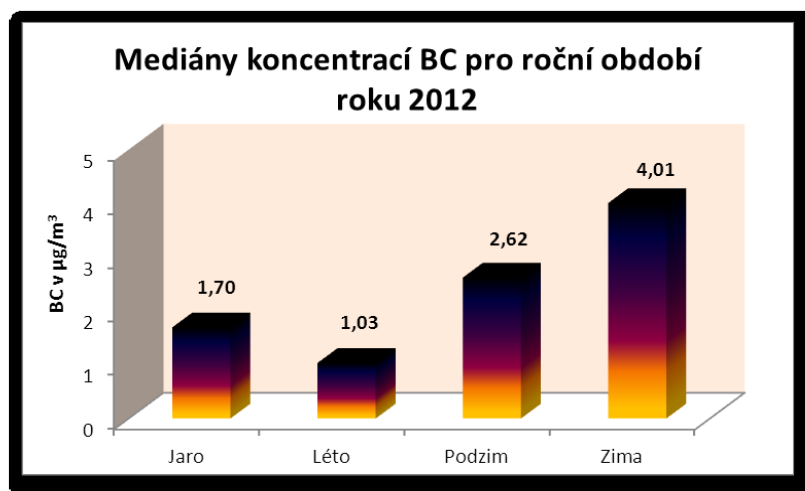
Víceméně stejný trend potvrzují četné studie uskutečněné v různých zemích. Rovněž prokázaly fakt, že koncentrace v zimním období (od listopadu do února) jsou často

dvojnásobně až trojnásobně vyšší než hodnoty BC v letním období (od května do září). Rovněž se předpokládá, že nárůst koncentrací BC v zimním období je spjat s nepříznivými meteorologickými podmínkami a spalováním biomasy a uhlí v lokálních topeništích (Kim *et al.*, 2012; Verma *et al.*, 2013; Järvi, 2008; Pereira *et al.*, 2012; Park *et al.*, 2006; Kirchstetter *et al.*, 2008; Dutkiewicz *et al.*, 2009).

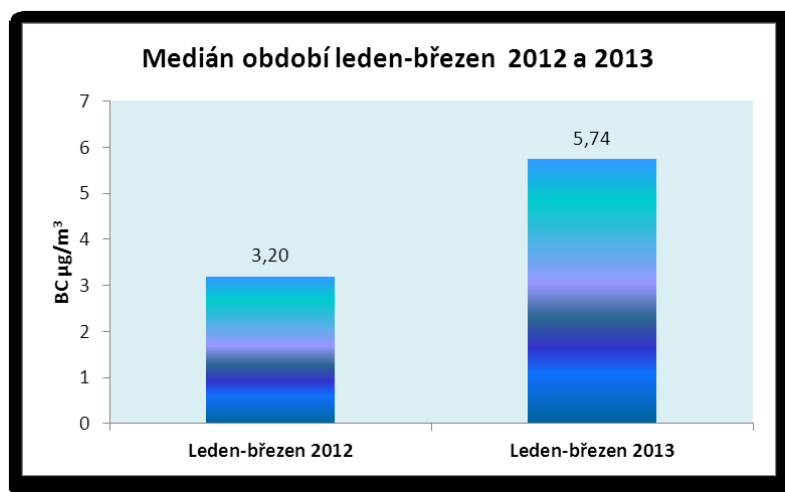
Při porovnání koncentrací BC naměřených v Ostravě s výsledky z Portugalské Évory (v letech 2007 až 2009), kde se na v létě a na jaře průměrné koncentrace pohybovaly v rozmezí 0,9 - 1,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, zatímco na podzim a zimě v rozsahu 1,5-1,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Pereira *et al.*, 2012), je patrné, že pro letní období jsou výsledky velmi podobné. Nicméně v zimním období průměrné koncentrace BC v Ostravě dosahují více než dvojnásobného množství oproti Évore. Obecně platí, že průměrná koncentrace BC 2,22 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ naměřená v Ostravě je srovnatelná s koncentracemi naměřenými v jiných evropských městech. Kdyv Budapešti byla na jaře roku 2002 naměřena průměrná BC koncentrace 2,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. V Londýně byly v letech 1995 - 1996 zjištěny koncentrace BC 3,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ v zimě a 2,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ jaře. V Helsinkách byla v roce 1996 - 1997 naměřena průměrná koncentrace 1,11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a ve Vídni v zimě 1998-1999 byla naměřena hodnota 6,58 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Järvi, 2008).



Obrázek 16 Mediány koncentrací BC pro jednotlivé měsíce sledovaného období



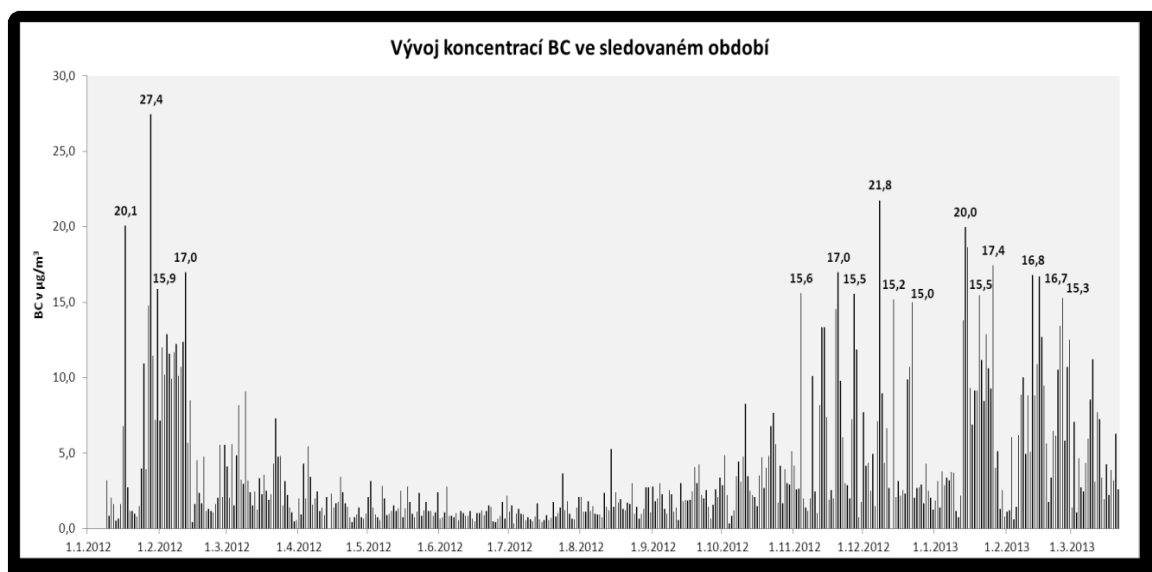
Obrázek 17 Mediány koncentrací BC pro roční období roku 2012



Obrázek 18 Srovnání období leden-březen 2012 a stejného období v roce 2013

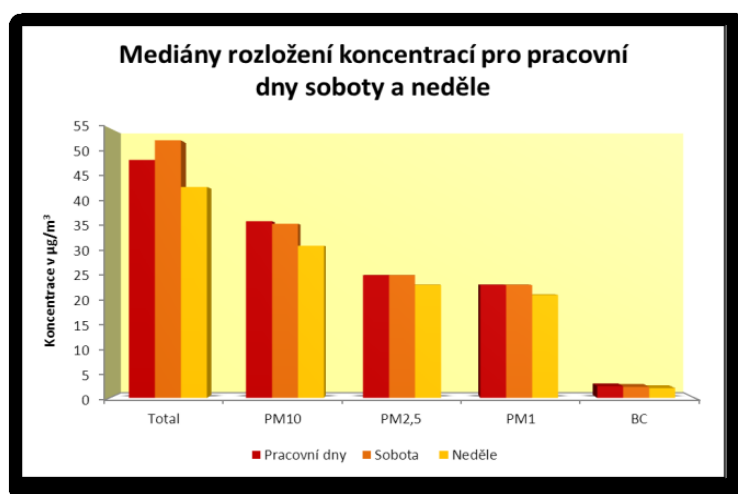
Délka sledovaného období umožnila srovnat koncentrace BC naměřené v lednu až březnu v roce 2012 a ve stejném období v roce 2013, viz **Obrázek 18**. Ukázalo se, že v roce 2013 byly koncentrace BC ve zmiňovaném období zhruba o $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pro každý z měsíců vyšší než v roce 2012. Rozdíl mediánu koncentrací BC těchto srovnávaných období činí $2,54 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Na Obrázek je znázorněn vývoj koncentrací BC pro jednotlivé dny sledovaného období a zároveň jsou zvýrazněny dny, kdy koncentrace překračovala hodnotu $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Tato hodnota byla překročena celkem v 16 případech z celkových 437 měření. Vždy byly překročeny v charakteristickém zimním období zvýšených koncentrací BC. Konkrétně se jednalo o měsíce od listopadu do února. Maximální hodnota BC $27,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ byla naměřena 28.1. 2012, nejnižší koncentrace BC $0,334 \mu\text{g}/\text{m}^3$ bylo dosaženo 4.10. 2012.

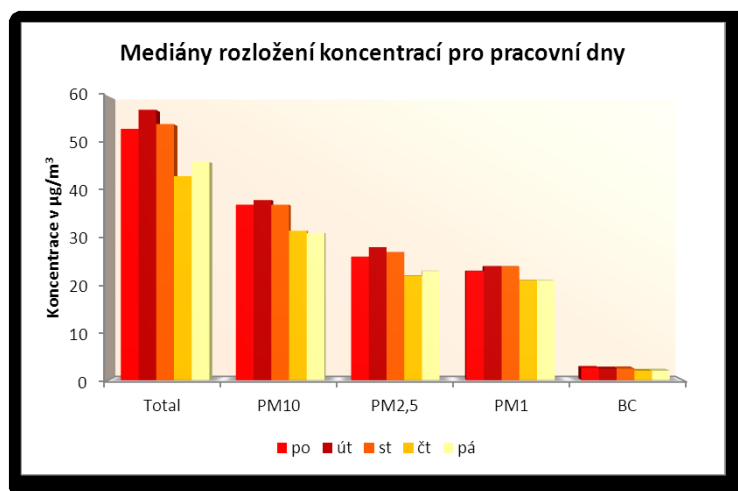


Obrázek 19 Vývoj koncentrací BC s vyznačenými hodnotami koncentrací BC vyšších než $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Týdenní rozložení koncentrací BC a TSP vykazují velmi podobný trend, viz **Obrázek 20**, vyznačující se tím, že během pracovních dnů a sobot jsou koncentrace BC i TSP nepatrně vyšší než v neděli. Přičemž koncentrace BC během pracovních dnů a soboty jsou téměř shodné, dosahují hodnoty cca $2,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, viz **Tabulka 9**, zatímco nepatrně nižší jsou hodnoty koncentrací BC naměřené v neděli $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Při detailnějším prozkoumání hodnot jednotlivých pracovních dnů, zobrazených na **Obrázek 21** a vyčíslených v **tabulce 10**, je zřejmé, že od pondělí koncentrace BC pozvolna klesají a nejnižší jsou v pátek. To ovšem neplatí pro jednotlivé třídy frakce PM. Sice první tři dny pracovního týdne jsou koncentrace vyšší než ve čtvrtek a pátek, ale zároveň v úterý a středu je vždy u všech tříd frakcí PM dosaženo vyšších koncentrací než v pondělí.



Obrázek 20 Mediány pro koncentrace BC a jednotlivé frakce PM během týdne



Obrázek 21 Mediány koncentrací BC během týdne

Tabulka 9 Mediány koncentrací BC pracovních dnů a víkendů.

Mediány koncentrací BC pro jednotlivé dny v týdnu uvedeno v $\mu\text{g}/\text{m}^3$					
	TSP	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁	BC
Pracovní dny	48,5	36	25	23	2,45
Sobota	52,5	35,5	25	23	2,25
Neděle	43	31	23	21	2,00

Tabulka 10 Mediány koncentrací BC pro jednotlivé pracovní dny

Mediány koncentrací BC pro jednotlivé dny v týdnu uvedeno v $\mu\text{g}/\text{m}^3$					
	TSP	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁	BC
Pondělí	53	37	26	23	2,58
Úterý	57	38	28	24	2,45
Středa	54	37	27	24	2,47
Čtvrtek	43	31,5	22	21	2,00
Pátek	46	31	23	21	2,01

6.2 Koncentrace BC při různých vlnových délkách

Použitý přenosný aethalometr vybavený zdrojem se sedmi vlnovými délkami 370 nm (UV), 470 nm (modré), 520 nm (zelené), 590 nm (žluté), 660 nm (červené), 880 nm (blízké infračervené spektrum - 1) a 950 nm (blízké infračervené spektrum - 2) umožňuje detailnější zkoumání částic BC. Avšak přes dlouholetý výzkum v této oblasti, ještě stále nejsou známy veškeré vlastností a možností, které tyto vlnové délky poskytují. Nicméně optické měření absorpce ve více vlnových délkách umožňuje identifikaci fyzikálních vlastností aerosolů, zachycených na filtru a rovněž studium optické absorpce aerosolu a radiačního

přenosu (*Raclavský et al, 2012*). Detailněji bylo v literatuře popsáno především chování částic BC při vlnové délce 880 nm (infračervené záření) využívané pro hodnocení kvantitativní hodnoty hmotnosti „black carbon“ a 370 nm (UV záření) umožňující měření aromatických organických sloučenin, jako jsou PAH, které silně absorbují UV záření (*Raclavský et al, 2012*).

Hodnota 880 nm se považuje za standardní kanál pro měření koncentrace BC, především protože BC absorbuje nejvíce světla právě při této vlnové délce, zatímco u ostatních aerosolových komponent je absorpce zanedbatelná (*Raclavský et al, 2012*). Koncentrace BC se snižuje od ultrafialového pásma k oblasti viditelného světla (370-660 nm) a narůstá opět v oblasti infračerveného pásma (880-950 nm). To je zřejmě zapříčiněno tím, že v oblasti spekter 435, 555 a 660 nm hrají důležitější roli v prachu přispěvky hematitu a goethitu než částice BC (*Li et al., 2010*).

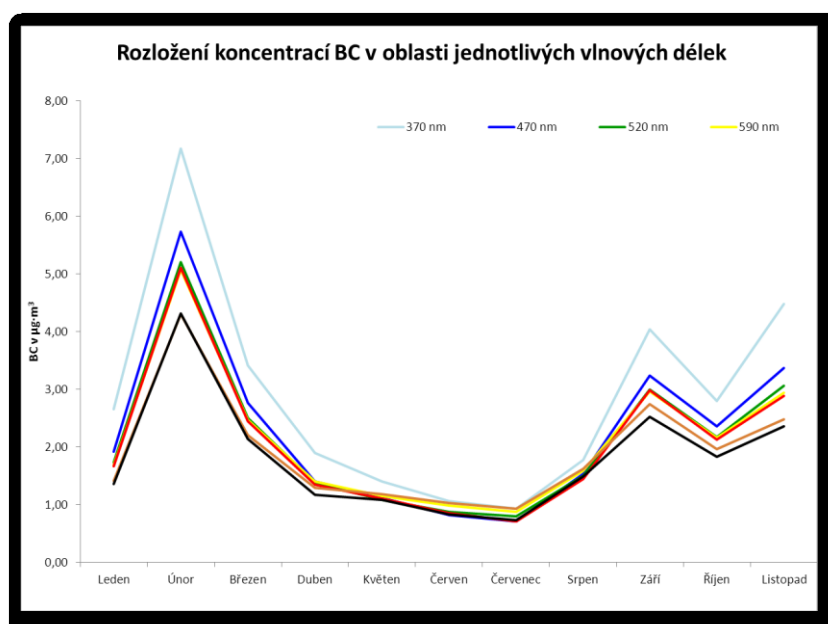
Přítomnost určitých druhů organických sloučenin (jako jsou polycyklické aromatické uhlovodíky, látky přítomné v tabákovém kouři a výfukových plynech ze vznětových motorů) indikují vlnové délky kratší než 400 nm (*Raclavský et al, 2012; Kumar et al., 2011*). Složky absorbující UV záření, tak umožňují indikovat emise vznikající spalováním ropy a tuhých paliv (*Raclavský et al, 2012*). Přítomnost UV zdroje v aethalometru umožňuje pouze kvalitativní měření organické složky BC. V případech, ve kterých jsou tyto organické komponenty součástí BC se odhaduje, že při vlnové délce (370 nm) je koncentrace BC vyšší než při 880 nm. Obecně platí, že koncentrace BC měřené při 880 nm a 370 nm mají stejnou časovou závislost, což naznačuje jeden společný výrobní proces těchto uhlíkatých aerosolů obsahujících významnou organickou složku (*Paveze et al., 2012*).

Následující **tabulka 11** udává mediány vypočtené z naměřených hodnot pro danou vlnovou délku během jednotlivých měsíců. Na **Obrázek 22** je znázorněn průběh rozložení koncentrací BC pro jednotlivé měsíce zájmového období od 9.1. 2012 do 30.11. 2012. Je zcela očividné, že koncentrace BC při jednotlivých vlnových délkách vykazují stejný průběh. Maxima u všech vlnových délek bylo dosaženo v únoru, poté až do července došlo u všech koncentrací BC zjištěných v jednotlivých vlnových délkách k poklesu, od toho měsíce je patrný nárůst všech koncentrací BC. V říjnu pak došlo k jejich menšímu poklesu. Zapříčiněného s největší pravděpodobností tím, že během první poloviny měsíce října

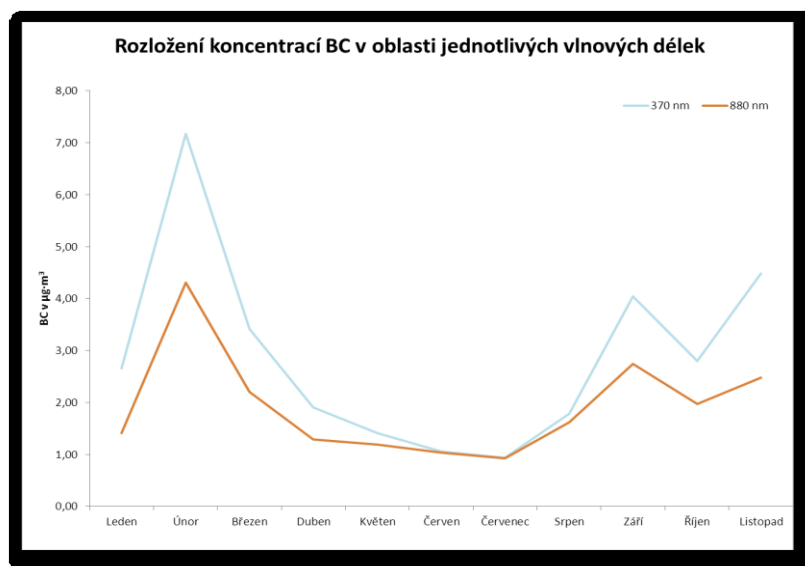
panovaly pro tento měsíc netypické klimatické podmínky, s nadprůměrnými teplotami a to mohlo mít za následek celkové snížení koncentrací BC, zároveň v tomto případě mohlo hrát roli i z těchto nadprůměrných teplot plynoucí oddálení zahájení topné sezóny. Celkově je nejvyšší podíl patrný v oblasti UV (370 nm), což potvrzuje tvrzení uvedeno výše. Z tohoto důvodu bylo provedeno detailnější zkoumání při vlnové délce 370 a 880 nm, viz **Obrázek 23**, **Obrázek 24**.

Tabulka 11 Koncentrace BC v oblasti jednotlivých vlnových délek

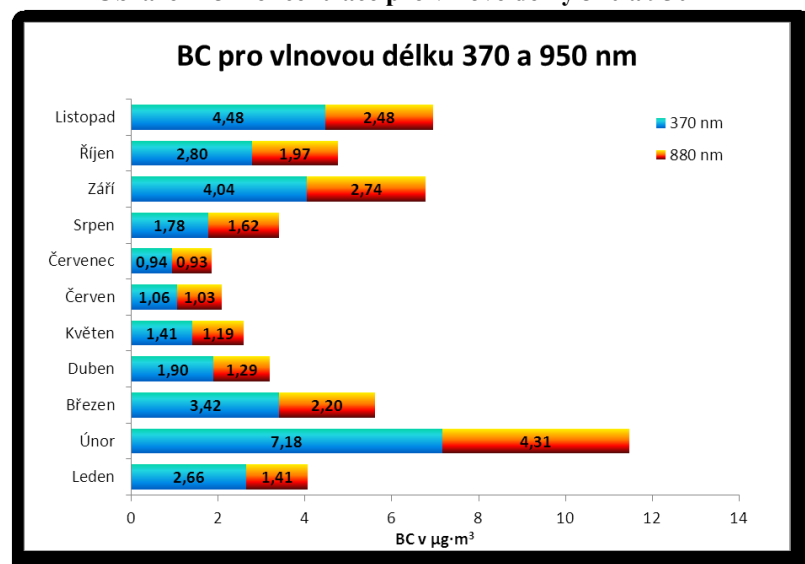
Koncentrace BC v oblasti jednotlivých vlnových délek							
	370 nm	470 nm	520 nm	590 nm	660 nm	880 nm	950 nm
<i>Leden</i>	2,66	1,92	1,73	1,69	1,66	1,41	1,36
<i>Únor</i>	7,18	5,74	5,20	5,07	5,11	4,31	4,32
<i>Březen</i>	3,42	2,77	2,50	2,47	2,45	2,20	2,14
<i>Duben</i>	1,90	1,41	1,38	1,41	1,35	1,29	1,18
<i>Květen</i>	1,41	1,12	1,09	1,15	1,11	1,19	1,09
<i>Červen</i>	1,06	0,83	0,88	0,99	0,86	1,03	0,84
<i>Červenec</i>	0,94	0,71	0,80	0,88	0,71	0,93	0,74
<i>Srpen</i>	1,78	1,54	1,50	1,59	1,45	1,62	1,49
<i>Září</i>	4,04	3,24	3,00	2,97	2,99	2,74	2,53
<i>Říjen</i>	2,80	2,36	2,17	2,17	2,13	1,97	1,84
<i>Listopad</i>	4,48	3,37	3,06	2,94	2,89	2,48	2,36



Obrázek 22 Rozložení koncentrací BC v jednotlivých vlnových délkách



Obrázek 23 Koncentrace pro vlnové délky 370 a 950 nm



Obrázek 24 Koncentrace BC pro vlnové délky 370 a 950 nm

Za prvé, je třeba poznamenat, že BC hodnoty zjištěné při 370 nm byly ve všech případech vyšší než BC detekovány při 880 nm, to vysvětluje přítomnost značného množství organických složek v částicích BC. Obě složky vykazují velmi podobné časové chování, což naznačuje skutečnost, že částice vznikly stejnými procesy. Tudiž z celkové charakteristiky nezávisle na ročním období vyplývá, že organická složka v Ostravě-Zábřehu během celého roku pochází zřejmě zejména ze spalování nafty ve vznětových motorech. Nárůst v zimních měsících, pak patrně podporuje spalování biomasy v lokálních topeništích. Na zvyšující hodnoty v období července až srpna má s největší pravděpodobností vliv příležitostné spalování rostlinných zbytků v zahrádkářských oblastech. Na druhou stranu v období červen až srpen je podíl v UV oblasti a blízké

infračervené oblasti, téměř shodný, jak je patrné i na **obrázku 24**. Pokud by se vyskytovaly vyšší hodnoty v oblasti blízkého infračerveného spektra (880-950 nm), projevil by se vliv spalování fosilních paliv ať již z průmyslu, energetiky, či lokálních topenišť využívaných především v zimním období. Tato skutečnost, se však v Ostravě-Záběhu neprokázala a s největší pravděpodobností, je to dáno charakterem lokality. Kdy v této oblasti Ostravy dominuje panelová zástavba a příspěvek z lokálních topenišť z rodinných domů tudíž není v této oblasti tak značný a zvýšené hodnoty v zimních měsících jsou tedy dány špatnými rozptylovými podmínkami a částice BC pocházejí ze vzdálenějších lokálních zdrojů a především pak dieselové dopravy a spalování biomasy.

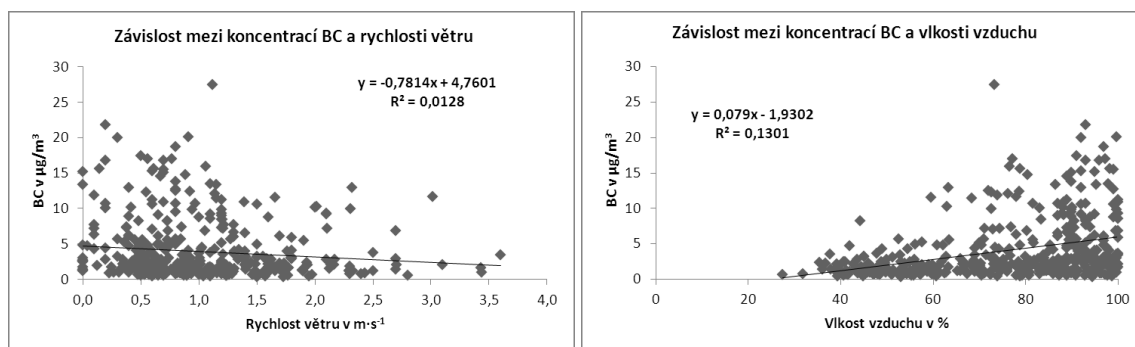
6.3 Vliv meteorologických parametrů na koncentraci BC v ovzduší

Následující podkapitola je velice důležitým aspektem této práce. Protože měla prokázat, zdali existuje určitá závislost mezi meteorologickými parametry a koncentrací BC. Avšak podrobná analýza jednotlivých parametrů zahrnujících *relativní vlhkost, směr a rychlost proudění větru, tlak, teplotu a denní úhrn srážek*, neprokázala významnou souvislost těchto parametrů s koncentrací BC. Prvně byla provedena regresní analýza. Jelikož nebyla pro žádný ze sledovaných parametrů nalezena lineární závislost, která by dosahovala přinejmenším kritické hodnoty korelačního koeficientu, viz **Obrázek 25**. Z tohoto důvodu byla následně provedena polynomická závislost. Tato polynomická závislost se ukázala jako významnější a to především pro teplotu. Závislost mezi koncentrací BC a teplotou dosahovala korelační koeficientu 0,63, viz **Obrázek 27**. Ke kritické hodnotě korelačního koeficientu dále aspirovaly parametry tlak a směr větru. Přičemž hodnota korelačního koeficientu pro polynomickou závislost mezi koncentrací BC a tlakem byla rovna 0,48 a nepatrně nižší byla pro koncentraci BC a směr větru $r = 0,45$, viz **Obrázek 27**. Pro jednotlivé parametry teplota, tlak a směr větru v závislosti na koncentraci BC byly vypočítány korelační koeficienty pro jednotlivé měsíce, viz **Tabulka 12**. Z této **Tabulka 12** je patrné, že pokud je například vysoká hodnota korelačního koeficientu pro teplotu, pak pro parametr tlak a směr větru je r značně nižší, jako je tomu například u měsíce únor 2012. To zřejmě vypovídá o tom, že koncentrace je významně závislá vždy pouze na jednom z meteorologických parametrů a ostatní na ni nemají vliv. Celkově významnějších korelačních koeficientů pro jednotlivé parametry je dosaženo v měsících leden, únor, prosinec roku 2012 a v lednu roku 2013. Zároveň byl určen u těchto

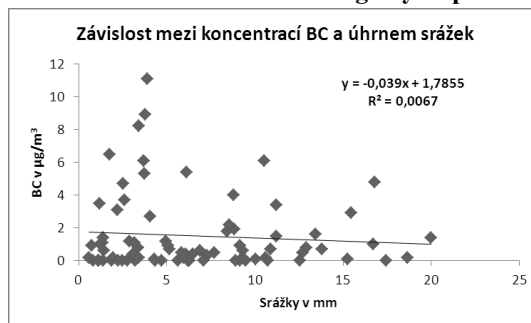
vyjmenovaných měsíců medián pro teplotu činící 0 °C a rychlost větru odpovídající mediánu 1,23 m/s.

Zahraniční studie korelační analýzou prokázaly závislost mezi rychlostí větru a koncentrací BC, kdy při snížení rychlosti větru je v ovzduší přítomná vyšší koncentrace BC a naopak (Sharma *et al.*, 2012; Tiwaria *et al.*, 2013; Järvi, 2008). Pro data naměřená v této práci, nebyla závislost mezi těmito parametry nalezena.

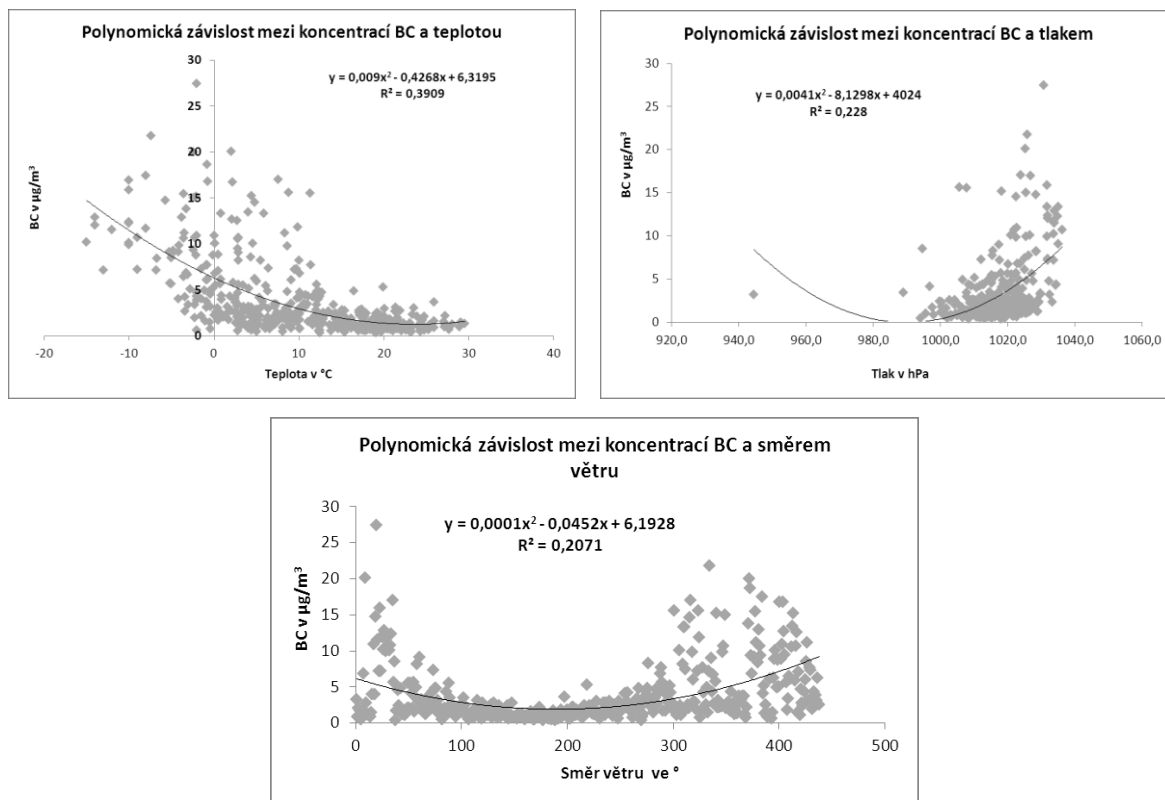
Práce Zhao *et al.*, 2012 zjistila pozitivní korelaci mezi koncentrací BC a relativní vlhkostí. Přičemž při relativní vlhkosti nižší než 75 %, se hmotnostní množství koncentrace BC zvyšuje, kdežto relativní vlhkost vzduchu vyšší než 75 % zapříčiňuje snížení koncentrace těchto částic. Tato závislost, se však v této práci nepodařila prokázat, korelační koeficient dosahoval pouze hodnoty 0,36. Tuto závislost sice některá data naměřená v Ostravě-Zábřehu během jednotlivých dní vykazovala, ale globálně tato závislost prokázaná nebyla. To může být demonstrováno na následujícím příkladu srovnávajícím koncentrace BC ze dne 17.1. 2012, kdy při relativní vlhkosti 99,8 % byla v tento den naměřená koncentrace 20,08 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, zatímco 18.1. 2012 s relativní vlhkostí 75,3 % koncentrace BC činila 2,76 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, což je v rozporu s tvrzením Zhao *et al.*, avšak na druhou stranu 19.1. 2012 byla naměřená relativní vlhkost 98,8 % a koncentrace BC pak 1,17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Lze tedy usoudit, že pouhá relativní vlhkost na koncentraci BC nemá významný vliv.



Obrázek 25 Neprokázané závislosti mezi meteorologickými parametry a koncentrací BC



Obrázek 26 Závislost mezi koncentrací BC a denním úhrnem srážek



Obrázek 27 Polynomické závislosti mezi meteorologickými parametry a koncentrací BC

Tabulka 12 Hodnoty korelačních koeficientů pro teplotu, tlak, směr větru x koncentrace BC

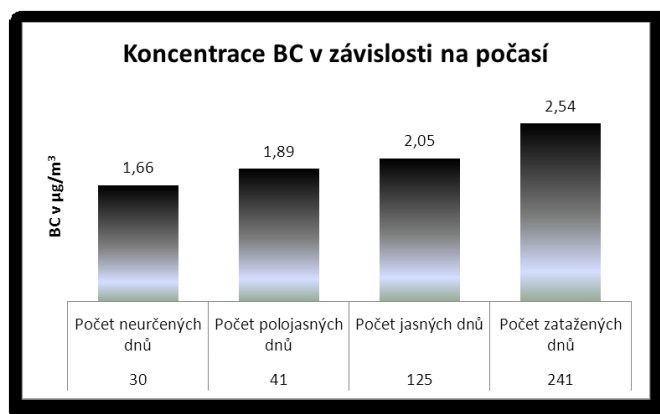
Hodnoty korelačních koeficientů (r)				
		BC x teplota	BC x směr větru	BC x tlak
2012	Leden	0,57	0,71	0,67
	Únor	0,90	0,54	0,71
	Březen	0,21	0,24	0,60
	Duben	0,43	0,40	0,16
	Květen	0,05	0,19	0,46
	Červen	0,11	0,65	0,03
	Červenec	0,23	0,47	0,30
	Srpen	0,16	0,16	0,31
	Září	0,39	0,16	0,39
	Říjen	0,36	0,50	0,59
	Listopad	0,26	0,59	0,41
	Prosinec	0,72	0,55	0,24
2013	Leden	0,66	0,70	
	Únor	0,28	0,54	
	Březen	0,16	0,41	

Bylo zjištěno, že během zatažených a jasných dnů je hodnota koncentrace částic BC v ovzduší vyšší, než pro dny polojasné. Denní úhrn srážek (mm), u něhož byla zjišťovaná závislost pro koncentraci BC naměřenou v období 1.1. 2013 až 21.3. 2013 neprokázal lineární ani polynomickou závislost, viz **Obrázek 28**. Při měření byly zaznamenávány slovní informace o aktuálním stavu srážek ve smyslu: prší, sněží, apod. Z **Obrázek 28** vyplývá, že i pro koncentrace BC platí obecná zákonitost, kdy atmosférické srážky vymývají látky znečišťující ovzduší a přispívají k celkovému snížení koncentrací těchto látek. Tudíž po dešti a za deště lze naměřit relativně nízké hodnoty koncentrací BC. Zatímco sněhové srážky koncentrace BC výrazně nesnižují. Stejný trend platí i pro jednotlivé frakce PM, viz **Tabulka 13**, platí, že největší koncentrace jsou naměřeny vždy pro celkové prachové částice a v ostatních zrnitostních třídách PM₁₀, PM_{2,5} a PM₁ je pak koncentrace vždy nižší než ve frakci předchozí.

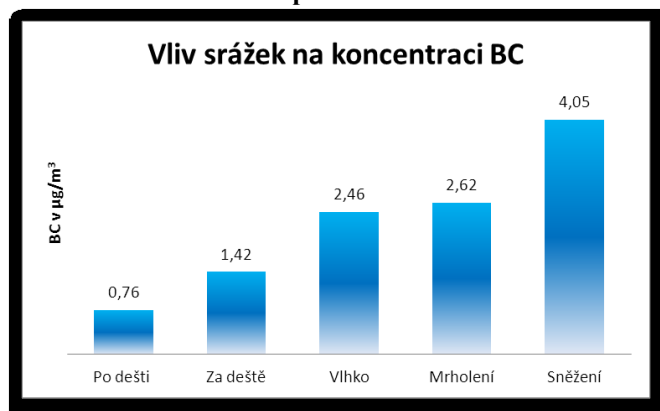
Vliv dešťových srážek ostatně dokazuje i korelační analýza měsíční průměrné hmotnostní koncentrace BC v závislosti na meteorologických parametrech (dešťové srážky a teplota) v Manora Peak (Indie). Výsledkem této analýzy byl záporný regresní koeficient $r = -0.66$ pro dešťové srážky a $r = 0,68$ pro teplotu. Negativní hodnota korelačního koeficientu pro srážky naznačuje, že srážky se podílejí největší měrou na mechanismu odstranění částic BC z ovzduší (*Dumka et al, 2010*).

Tabulka 13 Mediány koncentrací PM a BC v závislosti na srážkách

Mediány koncentrací PM a BC v závislosti na srážkách uvedeno v $\mu\text{g}/\text{m}^3$					
	TSP	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁	BC
Po dešti	25,5	16	10,5	10	0,76
Za deště	28	20	16	15	1,42
Vlhko	42	37	33	31	2,46
Mrholení	38	34	31	28	2,62
Sněžení	61	58	54	49	4,05



Obrázek 28 Vliv počasí na koncentraci BC



Obrázek 29 Vliv vertikálních srážek na koncentraci BC

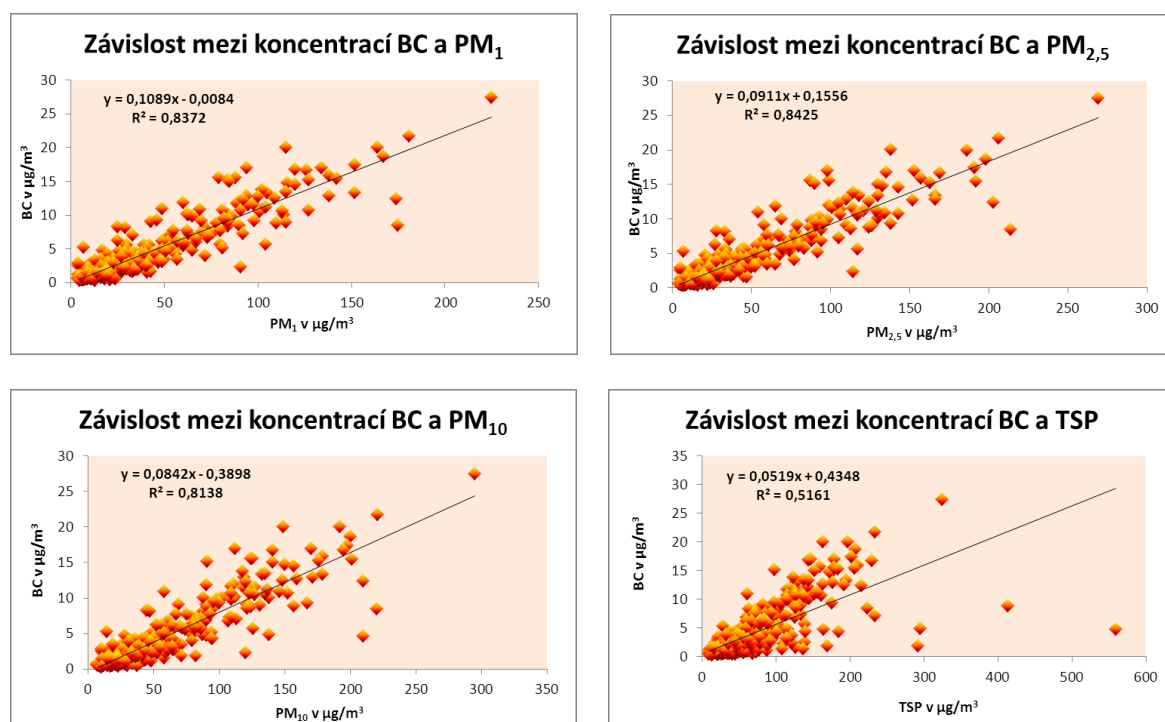
6.4 Stanovení závislosti mezi PM_{10} a BC na území města Ostravy

Přestože *black carbon* představuje jen malou část ve frakci PM_{10} , je jednou z hlavních složek schopnou absorpce světla. BC/PM_{10} hmotnostní poměr, tak poskytuje kvalitativní posouzení povahy pohlcovací schopnosti aerosolů a pochopení radiačního vlivu sazí. Dalším faktorem pro posouzení přímého nebo nepřímého vlivu aerosolů v regionálním měřítku radiačních účinků je relativní množství OC a BC vyjádřeného jako OC/BC poměr. Studie prokázaly, že poměry OC/BC v městském prostředí Indie jsou vyšší (pohybují se v hodnotách 5-20), oproti městskému prostředí v USA a Evropě. OC/BC poměr v městských lokalitách USA je ~ 2 , zatímco v celé Evropě ~ 3 (*Centre for Science and Environment, 2012*).

Studie provedená ve městě Koperu (Slovinsko) v období říjen 2009- říjen 2010 se zabývala vztahem mezi částicemi PM_{10} a BC. Poukázala na to, že částice BC dosahuje během dne dvou špiček a to v ranních hodinách (8-9 hod), což odpovídá dopravní špičce, zatímco druhý vrchol ve večerních hodinách (21-22 hod) může být vysvětlen dopravními zácpami a vytápěním rodinných domů uhlím a dřevem v zimním období. Avšak koncentrace BC

v těchto vrcholech nekořespondovala s částicemi PM_{10} (Žibert a Pražnikar, 2012). Obdobné ranní a večerní vrcholy pro koncentrace BC potvrzují i další studie provedené v různých zemích (Pereira et al., 2012; Verma et al., 2013; Dumka et al, 2010; Park et al, 2006).

Nejdříve byla provedená regresní analýza mezi koncentrací BC a všemi zrnitostními třídami prachových částic, viz **Obrázek 30**. Hodnoty korelačních koeficientů poukázaly na to, že nejvýznamnější je závislost mezi koncentrací BC a $PM_{2,5}$ respektive PM_1 ($r = 0,92$ resp. $r = 0,91$), rovněž i pro PM_{10} byla zjištěná velmi významná lineární závislost ($r = 0,90$). Značnou avšak ne významnou závislost lze nalézt i pro celkové prachové částice a koncentrací BC ($r = 0,72$). Z toho vyplývá jednoznačný závěr, že částice BC se kumulují především v jemnějších frakcích PM, konkrétně $PM_{2,5}$ a PM_1 . Takže výsledky ostravského měření potvrzují skutečnost popsanou v teoretické části této práce, která pojednává o tom, že částice BC se kumulují převážně právě ve frakcích $PM_{2,5}$ a PM_1 .



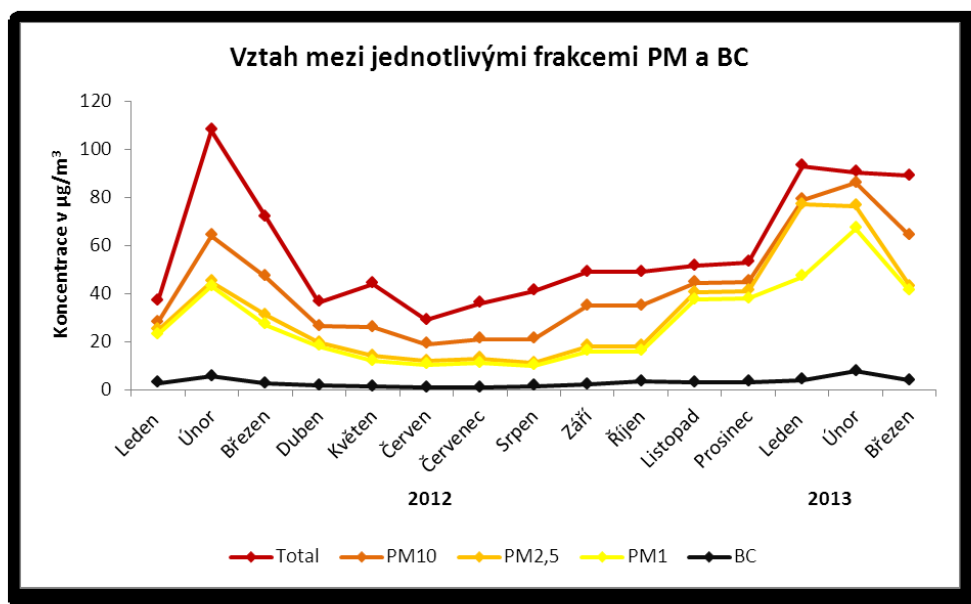
Obrázek 30 Závislost mezi koncentrací částic frakce PM_{10} , $PM_{2,5}$, PM_1 , TSP a koncentrací BC

Při zaměření se na vývoj koncentrací jednotlivých zrnitostních frakcí prachových částic a koncentrací BC během sledovaného období zobrazených na **Obrázek 31** a **Tabulka 14** je patrné, že průběh vývoje koncentrací prachových částic je pro všechny zrnitostní frakce

stejný. Tzn., že linie jednotlivých zrnitostních frakcí vykazují stejný průběh zvýšení a snížení koncentrací v jednotlivých měsících. Liší se pouze hmotnostní koncentrace jednotlivých zrnitostních tříd. Koncentrace prachových částic od ledna 2012 narůstaly a v únoru roku 2012 dosáhly maxima pro TSP, poté až do června klesaly. Od srpna do října lze vypočítávat velmi pozvolný nárůst koncentrací jednotlivých frakcí prachových částic. Během října byl zaznamenán prudký nárůst u všech zrnitostních tříd prachových částic, které v lednu 2013 dosáhly svého maxima pro frakci $PM_{2,5}$ a v únoru 2013 pro PM_{10} a PM_1 . Koncentrace částic BC ve sledovaném období de facto kopírují trend vývoje prachových částic v celém sledovaném období, pouze jejich nárůst nebyl tak strmý jako u prachových částic. Pro částice BC bylo maximální průměrné hodnoty dosaženo v únoru roku 2012.

Tabulka 14 Mediány koncentrací jednotlivých frakcí PM a BC

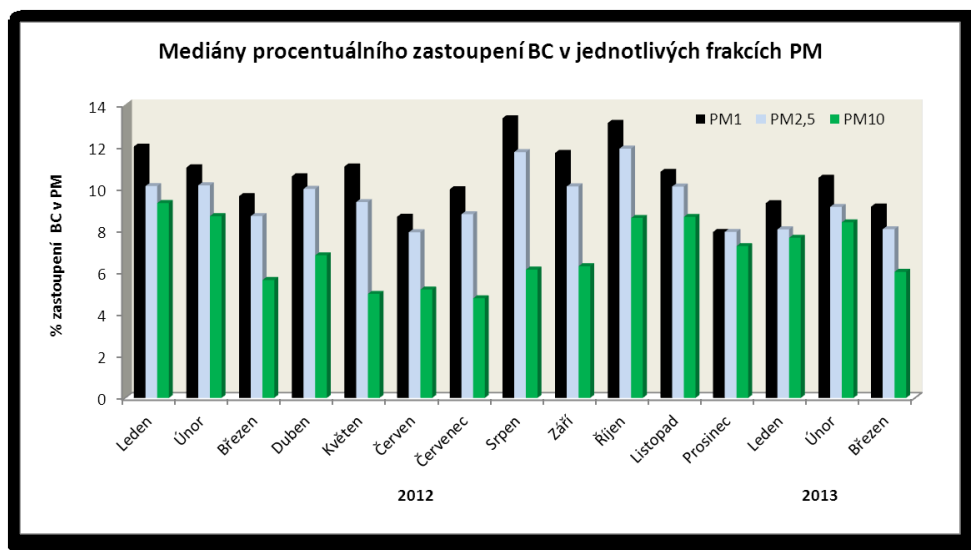
Mediány koncentrací jednotlivých frakcí PM a BC uvedeno v $\mu\text{g}/\text{m}^3$						
		Total	PM_{10}	$PM_{2,5}$	PM_1	BC
2012	Leden	37	28	25	23	2,76
	Únor	108	64	45	43	5,55
	Březen	72	47	31	27	2,51
	Duben	36,5	26,5	19,5	18	1,60
	Květen	44	26	14	12	1,19
	Červen	29	19	12	10,5	0,89
	Červenec	36	21	13	11	0,94
	Srpen	41	21	11	10	1,43
	Září	49	35	18	16	2,06
	Říjen	49	35	18	16	3,47
	Listopad	51,5	44,5	40,5	37,5	2,95
	Prosinec	53	45	41	38	3,15
2013	Leden	93	79	77	47	4,05
	Únor	90,5	86	76,5	67	7,64
	Březen	89	64	43	41	3,89



Obrázek 31 Vývoj koncentrací prachových částic a BC ve sledovaném období

Při porovnání procentuálního příspěvku částic BC v jednotlivých velikostních frakcích PM₁, PM_{2,5} a PM₁₀ jak je zobrazeno na **Obrázek 32** a

Tabulka 15, vyplývá nepochybný fakt, že částice BC se nejvíce kumulují ve frakci PM₁. Nejmenší procentuální příspěvek koncentrace BC se nacházel ve frakci PM₁₀. Z toho plyne následující tvrzení: čím je zrnitostní frakce prachových částic jemnější, tím vyšší lze očekávat procentuální obsah částic BC. Konkrétně se v Ostravě koncentrace BC v zrnitostní třídě PM₁ pohybovala v rozmezí 8,65 až 13,35 %, zatímco v PM_{2,5} činilo procentuální zastoupení koncentrací BC 7,91 - 11,90 % a příspěvek *black carbon* v částicích PM₁₀ činil přibližně 4,76 až 9,3 %.



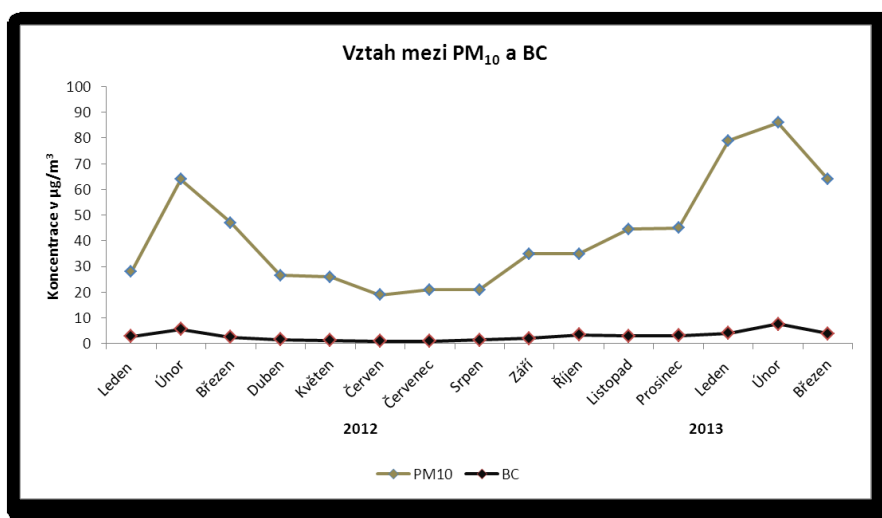
Obrázek 32 Procentuální zastoupení koncentrací BC v jednotlivých zrnitostních frakcích PM

Tabulka 15 Procentuální zastoupení částic BC v jednotlivých frakcích PM

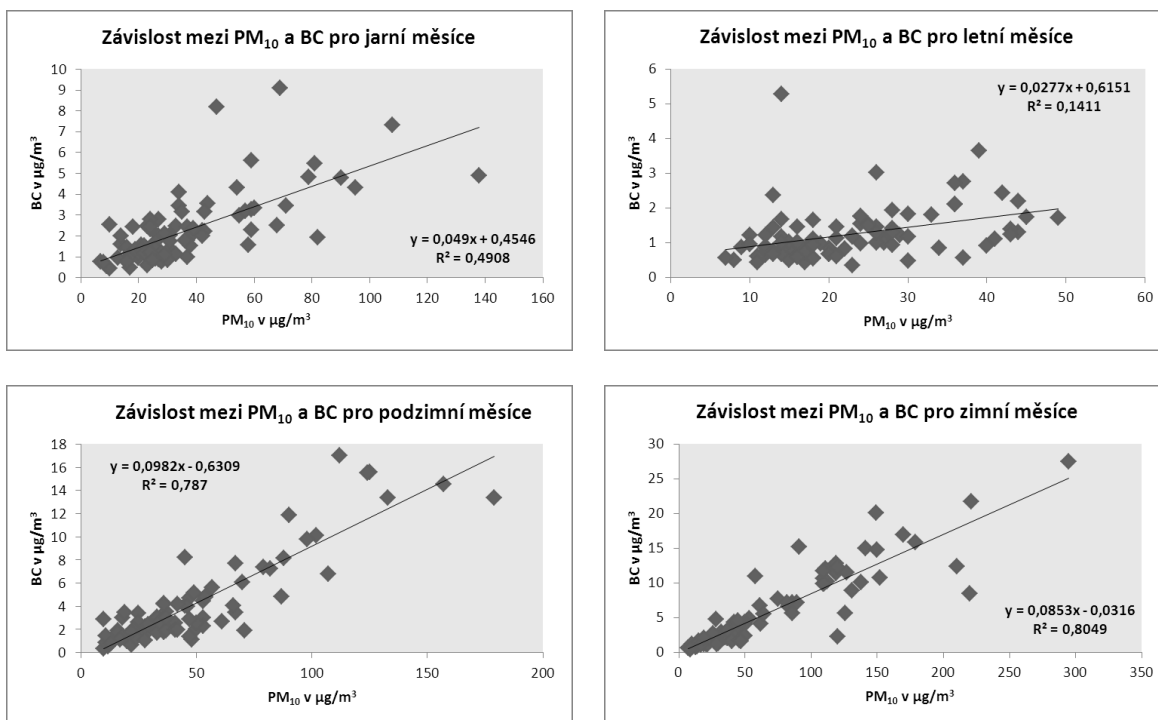
Procentuální zastoupení částic BC v jednotlivých frakcích PM uvedeno v %				
		PM ₁	PM _{2,5}	PM ₁₀
2012	Leden	12,00	10,12	9,30
	Únor	11,01	10,15	8,68
	Březen	9,64	8,68	5,63
	Duben	10,58	9,98	6,81
	Květen	11,05	9,35	4,97
	Červen	8,65	7,91	5,18
	Červenec	9,97	8,77	4,76
	Srpen	13,35	11,74	6,12
	Září	11,70	10,10	6,29
	Říjen	13,13	11,90	8,59
	Listopad	10,79	10,09	8,64
	Prosinec	7,93	7,93	7,25
2013	Leden	9,30	8,05	7,65
	Únor	10,51	9,12	8,38
	Březen	9,13	8,05	6,02

Koncentrace PM₁₀ a BC se vyznačují významnou korelační závislostí ($r = 0,90$). Víceméně ve sledovaném období koncentrace BC kopírují vývoj koncentrací PM₁₀ zdokumentováno na **Obrázek 33**, pouze v období měsíců září až prosinec nedochází u koncentrací BC k tak strmému nárůstu jako je tomu u částic frakce PM₁₀. Avšak při podrobné analýze vztahu BC a PM₁₀ pro jednotlivé roční období viz **Obrázek 34, Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** je zřejmé, že nejvyšší závislost lze nalézt pro zimní měsíce, pro něž je korelační koeficient shodný s korelačním koeficientem pro celé sledované období tedy $r = 0,90$. Téměř shodná významná závislost platí i pro podzimní období ($r = 0,89$). To ovšem neplatí pro jarní měsíce, kdy závislost klesá ($r = 0,70$) a během letních měsíců ($r = 0,38$) není dosaženo ani kritické hodnoty korelačního koeficientu. Lze si povšimnout, že během letních měsíců koncentrace BC nekořespondovaly s vrcholovými a dolními píky koncentrací PM₁₀. Jestliže došlo ke zvýšení koncentrace částic PM₁₀, tak koncentrace částic BC vzrostla až s dvoudenním zpožděním. Tuto skutečnost si lze s největší pravděpodobností vysvětlit tím, že v zimním období panovaly velmi podobné povětrnostní podmínky, zatímco během

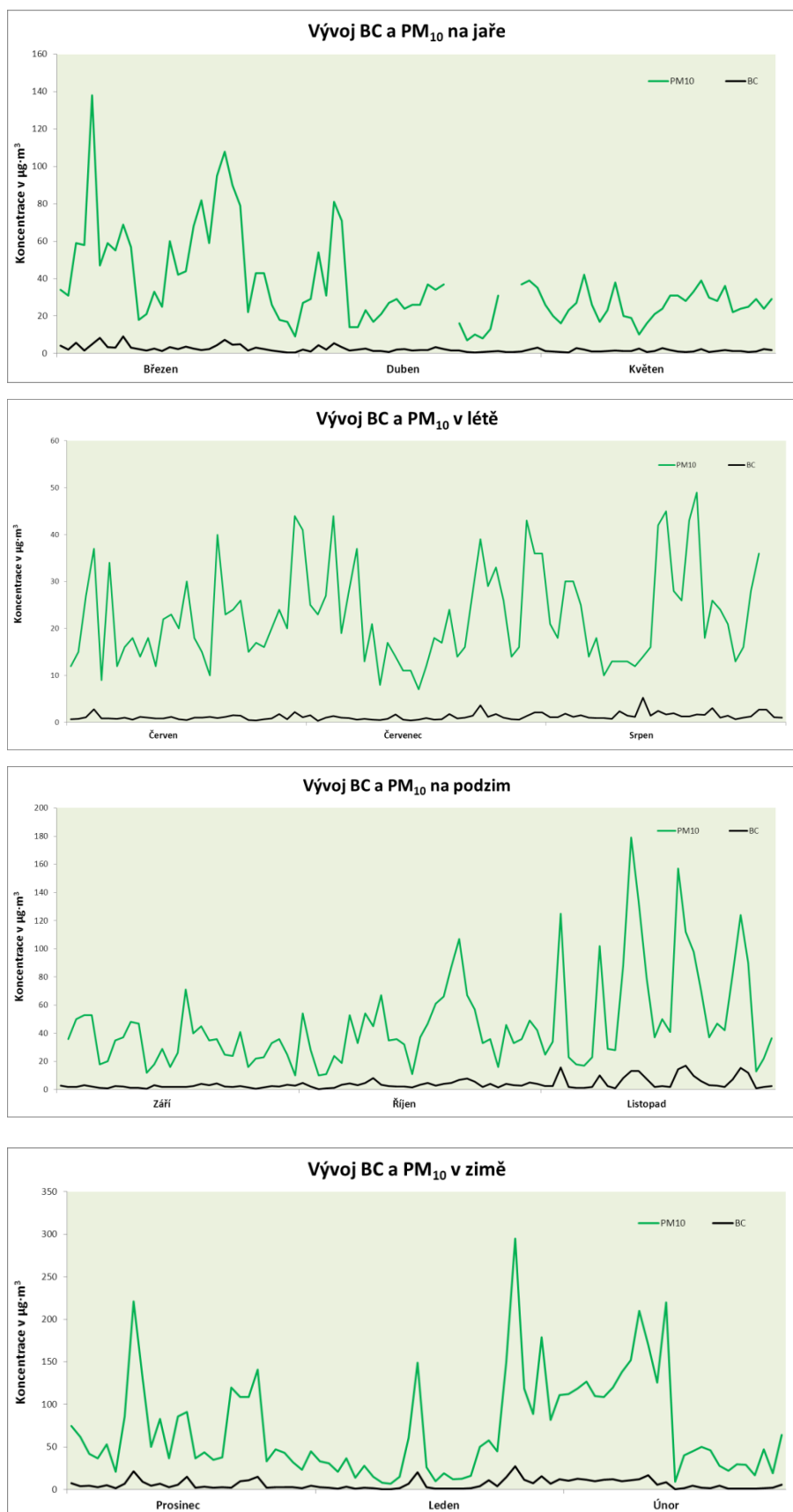
letních měsíců byly tyto podmínky velice různorodé. Určité dny panovaly extrémně vysoké teploty vystřídané deštěm, pak došlo k ochlazení a opětovnému nárůstu teplot. Na druhou stranu rozdílný vývoj koncentrací BC a PM₁₀ nemusí s meteorologickými parametry vůbec souviset. Z tohoto důvodu byla provedena i závislost mezi jednotlivými meteorologickými parametry a koncentrací BC, respektive PM₁₀ pouze pro letní měsíce. Opětovně nebyla pro tyto parametry nalezena žádná významná závislost s koncentracemi BC a to ani mezi meteorologickými parametry a koncentracemi PM₁₀.



Obrázek 33 Vývoj koncentrací PM₁₀ a BC pro celé sledované období

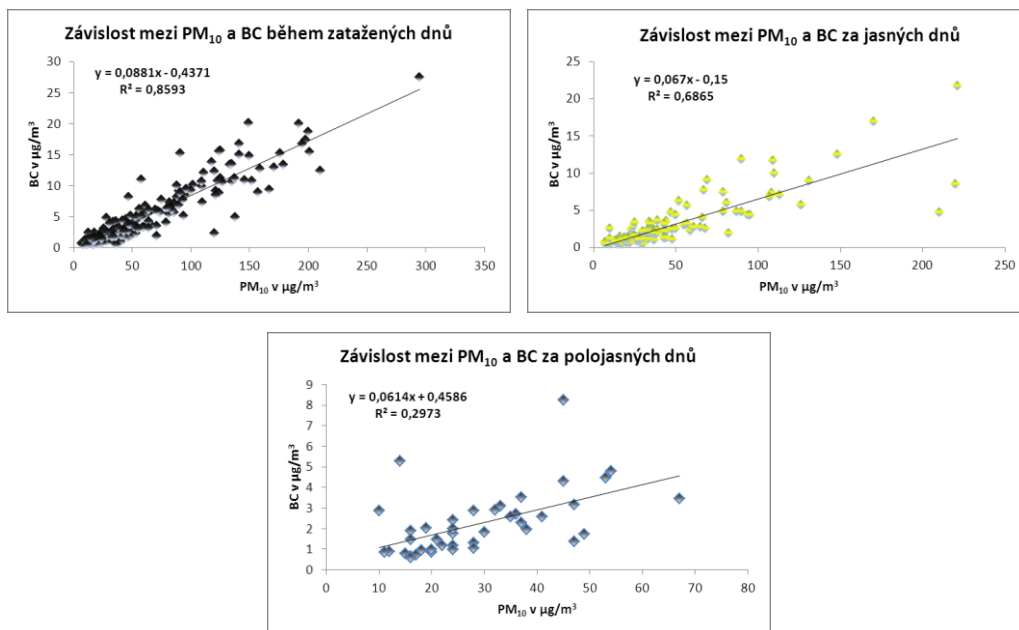


Obrázek 34 Závislost mezi PM₁₀ a koncentrací BC jednotlivých ročních období



Obrázek 35 Vývoj koncentrací PM_{10} a BC v jednotlivých ročních obdobích

Pro upřesnění závislosti mezi BC a PM_{10} , byly data zkoumány z hlediska počasí, jež panovalo v průběhu měření, viz **Obrázek 36**. Prokázala se velmi silná závislost pro zatažené dny ($r = 0,93$), významná byla i závislost pro jasné dny ($r = 0,83$) a pro polojasné dny byla závislost malá, přičemž dosáhla kritické hodnoty hodnoty korelačního koeficientu ($r = 0,55$).



Obrázek 36 Závislost koncentrací PM_{10} a BC s ohledem na počasí

7 Zhodnocení výsledků – diskuze

Celkový emisní příspěvek částic BC v Ostravě u zjištěných producentů činí 1862 g na tunu spotřebovaného paliva. V potaz však nebyly brány faktory emisní snížení účinnosti technologie pro omezení emisí a skutečná míra plnění opatření omezení emisí. Avšak je zcela jasné, pokud by bylo počítáno s těmito hodnotami celkové množství emisí, by se snížilo. Jedná se tedy pouze o teoretickou hodnotu, navíc společnosti významně využívající fosilní paliva na území města Ostrava, konkrétně elektrárna Třebovice firmy Dalkia s.r.o. a EVRAZ VÍTKOVICE STEEL, a.s. jež byly rovněž osloveny, zda by poskytly informace o množství spotřebovaného paliva, považovali tuto informaci za interní a nebyla sdělena. Navíc pokud budou u průmyslových podniků použity tzv. koncové technologie, které snižují celkové množství škodlivin. Např. v případě použití látkových filtrů, sloužících k zachytávání nejjemnějších prachových částic, může být celkové množství emisí BC sníženo mnohonásobně. Protože jak bylo v práci potvrzeno, tak částice BC se kumulují především v jemných frakcích $PM_{2,5}$ - PM_1 a především pak $PM_{2,5}$ mohou být těmito filtry zachyceny.

Měřením uskutečněným po dobu 15 měsíců (od 9.1.2012 do 21.3.2013) v Ostravě-Zábřehu, byla pro toto období stanovena průměrná hodnota koncentrace BC rovná $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Lze jednoznačně konstatovat, že se začátkem zimního období (od listopadu do března) dochází k výraznému nárůstu hodnot koncentrací BC. Během března pak dochází k postupnému snižování koncentrací BC, až k dosažení minimální koncentrace v červnu ($1,03 \mu\text{g}/\text{m}^3$), tento sestupný trend koncentrace BC lze zaznamenat až do srpna. Zářij je spjato s opětovným nárůstem průměrných koncentrací BC až do maximální průměrné hodnoty $7,91 \mu\text{g}/\text{m}^3$ zaznamenané v únoru 2013. Při srovnání období leden až březen roku 2012 se shodným obdobím v roce 2013, lze z naměřených dat konstatovat, že podíl koncentrací BC byl v tomto období o cca $2,54 \mu\text{g}/\text{m}^3$ vyšší v roce 2013. Může to být do jisté míry způsobeno skutečností, že na začátku roku 2013 panovaly v Ostravsko-Karvinské aglomeraci oproti roku 2012 velice špatné rozptylové podmínky doprovázené častými inverzemi. Koneckonců již na konci února 2013 byl více než 35 x překročen imisní limit pro polétavý prach $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, který podle zákona 201/2012 sb. o ovzduší nesmí být během kalendářního roku překročen více než 35 krát. Podle informací dostupných na ČHMÚ byl v roce 2012 tento imisní limit pro oblast Ostrava-Zábřeh překročen celkem 66 krát. Vlivem inverzního charakteru počasí dochází k zachycení

škodlivých látek včetně zkoumaných částic BC v mnohem menším objemu vzduchu. Tento stav tak mimo jiné pravděpodobně zapříčiňuje i nárůst koncentrací BC v imisích. Tudíž výše popisovaný aspekt, se současným nárůstem emisí znečišťujících látek spojených se zahájením topné sezóny, která začíná právě od října, je s největší pravděpodobností vysvětlením proč jsou koncentrace BC vyšší právě v zimních měsících.

Denní rozložení koncentrací BC je nejvyšší během pracovních dnů a srovnatelné v soboty, jen v neděli bylo možné pro koncentrace BC pozorovat nepatrný nižší rozdíl. To bude s největší pravděpodobností důsledkem toho, že během neděle není tak hustý silniční provoz motorových vozidel a to může mít vliv na nižší koncentrací BC naměřenou právě během neděle. Naopak v pondělí lze naměřit nevyšší koncentrace $2,58 \mu\text{g}/\text{m}^3$ jež postupně klesají a během pátku a neděle dosáhnou nejnižších koncentrací BC rovných $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Přes prvotní předpoklad vycházející ze studií provedených v zahraničí, bylo očekáváno, že bude nalezena regresní závislost mezi rychlostí a případně směrem větru a koncentracemi BC, avšak tato závislost pro data naměřená v Ostravě nebyla prokázána. Dokonce ani mezi dalšími vybranými meteorologickými parametry (denní úhrn srážek, rychlost větru a relativní vlhkost) a koncentracemi BC nebyla objevena žádná významná závislost. Pouze pro parametr teplota byla prokázána polynomičká závislost, avšak korelační koeficient nedosahoval příliš významné závislosti, jelikož byl roven hodnotě 0,63. Ovšem tato polynomičká závislost je významná především v období zimních měsíců, kdy panovaly nízké teploty, zatímco v létě byla tato závislost téměř nulová. Tím pádem je zřejmé, že na koncentraci BC mají vliv především teploty blízké 0°C a pod bodem mrazu. Jelikož největší dílčí polynomičká závislost pro teplotu a BC byla zjištěna v únoru 2012 ($r=0,90$), kdy průměrná teplota v tomto měsíci činila $-3,94^\circ\text{C}$ a v prosinci 2012 ($r=0,72$) pak $0,47^\circ\text{C}$. Celkově lze konstatovat, že pokud byla prokázána závislost mezi vybranými meteorologickými parametry a koncentracemi BC jednalo se o závislost polynomičkou, ale kritické hodnoty korelačního koeficientu stanovené jako $r=0,55$ byla dosažena pouze u parametru teplota. K této kritické hodnotě korelačního koeficientu se ještě přiblížila závislost mezi koncentrací BC a tlakem a závislost mezi koncentrací BC a směrem větru, z celkového hlediska, však byla zanedbatelná. Pro parametry teplota, tlak a směr větru byla následně provedena detailnější analýza vztažená na jednotlivé měsíce a ukázalo se, že když se v daném měsíci prokázala silná závislost na parametru teplota, tak pro tlak a směr větru byla závislost o dva až tři řády menší. Z toho tedy vyplývá, že na zvýšené koncentraci BC

se během jednotlivých měsíců podílí vždy jen jeden z meteorologických parametrů. Přičemž v zimě to bude s největší pravděpodobností teplota a směr větru a v období května až června pouze směr větru. Z hlediska počasí však byl pro koncentrace BC prokázán všeobecně známý fakt, kdy po dešti a během deště jsou koncentrace škodlivých látek nižší, než během tzv. „suchých“ dnů. Sněhové srážky na celkové snížení koncentrací BC v zimním období nemají příliš velký vliv, jelikož medián koncentrací během dnů, kdy sněžilo, byl $4,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a je tedy téměř zcela shodný s hodnotou stanovenou pro zimní měsíce $4,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Zároveň během zatažených dní byly koncentrace BC v ovzduší nejvyšší a značných hodnot dosahovaly i během jasných dnů.

Sledování povahy koncentrací BC pro jednotlivé vlnové délky aethalometru ukázalo především vyšší podíl koncentrací BC ve vlnové délce 370 nm (UV spektrum). Maximálních hodnot u všech koncentrací BC v závislosti na vlnové délce bylo dosaženo v únoru roku 2012. Jelikož se předpokládá, že příspěvek koncentrací BC v oblasti spekter 520, 590, 660 nm, není příliš významný, nebyl na tyto vlnové délky při sledování optických vlastností BC brán zřetel. Mnohem podstatnější se ukázalo měření pro koncentrace BC při vlnové délce 880 nm (blízká infračervená oblast) a 370 nm. Ve všech případech byl naměřený vyšší podíl v oblasti 370 nm, což naznačuje významný vliv organických komponent, které mohou pocházet především ze spalování nafty v dieselových motorech a spalování biomasy z různých zdrojů. Téměř shodných hodnot pro obě vlnové délky bylo dosaženo v měsících červen (koncentrace BC při 370 nm: $1,06 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a 880 nm: $1,03 \mu\text{g}/\text{m}^3$) a v červenci (při 370 nm: $0,94 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a 880 nm: $0,93 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Tedy podíl organické složky pocházející z výše jmenovaných zdrojů, tak podíl koncentrací BC při vlnové délce 880 nm, kdy příspěvek BC pochází ze spalování fosilních paliv jako je uhlí, je na stejné úrovni. Avšak vyšší koncentrace BC u všech měsíců zjištěné při 370 nm poukazují na stejného původce a autor práce se domnívá, že se jedná o dieselovou dopravu. Nárůstu v zimních měsících, pak patrně napomáhají špatné rozptylové podmínky a spalování biomasy v lokálních topeništích. Zatímco vliv spalování fosilních paliv jako je uhlí, během zimních měsíců není v Ostravě-Zábřehu příliš významný. To však nemusí platit pro jiné části města Ostravy, jako jsou například Radvanice, Bartovice aj.

Bylo prokázáno, že částice BC se nejvíce kumulují v jemných zrnitostních frakcích prachových částic, především pak ve frakci PM_{10} , pro kterou byla zjištěná nejsilnější

korelační závislost ($r=0,92$) a rovněž nejvyšší procentuální zastoupení BC. Největší procentuální zastoupení BC lze najít ve frakci PM_1 v rozmezí hodnot 8,65 až 13,35 %. Přičemž procentuální zastoupení přesahující 13 % bylo zjištěno během měsíce srpna a října. Mnohem nižší byl podíl pro frakci PM_{10} s procentuálním zastoupením částic BC od 4,76 do 9,3 %, tato nejvyšší hodnota byla zjištěna v lednu 2012. I koncentrace PM_{10} a BC se vyznačují velice významnou korelační závislostí ($r=0,90$). De facto se dá říci, že průběh koncentrací BC a PM_{10} byl během jednotlivých měsíců víceméně shodný. Současně lze nejvyšší závislost těchto dvou parametrů stanovit během zimních měsíců ($r=0,92$), zatímco během léta tato závislost prudce klesá a je téměř zanedbatelná ($r=0,38$). To může být zřejmě způsobené odlišnými klimatickými podmínkami, které panují během léta a zimy se současným špatným rozptylem částic během zimy. Za touto příčinou rozdílu koncentrací však může stát i zcela odlišný aspekt nesouvisející s klimatickými podmínkami.

Z hlediska dalšího studia částic BC, by bylo vhodné realizovat měření i v jiných částech města Ostravy, zároveň provést i měření zaměřené na časové rozložení koncentrací BC během dne a noci při současném měření koncentrací PM_{10} . Vhodné by bylo provést analýzu zaměřenou na jednotlivé původce částic BC a zjistit, která sféra nejvíce přispívá k celkovým emisím BC na území města Ostrava. V neposlední řadě je velmi důležité pokračovat v měření koncentrací BC v Ostravě-Zábřehu a zjistit jak se koncentrace BC budou vyvíjet na tomto území v letošním roce 2013. Srovnání měsíců ledna až března roku 2012 a 2013 je již součástí této práce a ukázalo se, že v roce 2013 byly ve všech případech pro tyto měsíce naměřeny vyšší koncentrace BC. Z toho důvodu by mělo měření pokračovat a poukázat na rozdíly. Východisko, jak snížit negativní dopad aerosolových částic BC na globální oteplování atmosféry, předčasné tání sněhu a ledu a v neposlední řadě na lidské zdraví, tkví především ve snížení emisí BC. Tento efekt se dostaví s menším zpožděním, jelikož dříve emitované částice BC v ovzduší setrvávají určitou dobu. Snížení emisí BC již u samotného zdroje by musely předcházet dokonalejší spalovací technologie, staré zařízení nahrazovat novými, omezit spalování biomasy v rozvojových zemích, to si však žádá značné množství financí. Proto podle názoru autora práce k poklesu emisí BC v dohledné době nedojde, ale spíše naopak neustálým zdražováním energií se lidé budou vracet ke spalování uhlí a dřeva v dnes již technologicky zastaralých kotlech a podílet se tím zákonitě na vyšší produkci emisí částic BC.

Závěr

Hlavním cílem této diplomové práce bylo studium částic *black carbon* v ovzduší. Pochopit v čem spočívá škodlivý účinek těchto částic na životní prostředí a rovněž lidské zdraví. Přes všechny četné výzkumy provedené v zahraničí, které se věnují problematice BC, nejsou stále zcela dostatečně známy informace o chování těchto částic, chemických reakcích a fyzikálních vlastnostech. Teoreticky byly v práci porovnány mnohé metody určení BC fungující na optickém nebo termicko-optickém principu. Ukázalo se, že při použití obou těchto metod v jedné oblasti, jsou výsledky téměř shodné, ale každá z metod má své výhody i nevýhody, lze však použít kteroukoliv metodu a výsledky budou stejně reprezentativní. Avšak přístroj aethalometr, jež byl v této práci využit k měření částic *black carbon*, umožňuje jeho uživateli lépe pochopit chování těchto částic v atmosféře, jejich optické vlastnosti a absorpci při různých vlnových délkách světelného zdroje. Poslední zmínované vlastnosti se věnovala i tato práce a určila, jaké je rozložení koncentrací BC při těchto vlnových délkách světelného zdroje. Ve všech uskutečněných měřeních byla koncentrace BC měřená při vlnové délce v oblasti UV (370 nm) vyšší oproti koncentracím BC naměřeným při vlnové délce 880 nm. Denní rozložení koncentrací částic *black carbon* měřených v Ostravě-Zábřehu ukázalo, že nejvyšší koncentrace lze naměřit v pondělí poté již mají koncentrace BC klesavý trend. Rovněž byl nalezen značný rozdíl pro koncentrací BC zjištěnou v zimních měsících, která je až trojnásobně vyšší než během letních měsíců. V práci se však neprokázala žádná statisticky významná závislost mezi koncentracemi BC a meteorologickými podmínkami. Jistá spojitost byla prokázána pouze mezi teplotou a koncentrací BC, vykazující polynomičnou závislost. V návaznosti na další z cílů této práce, však byla prokázána statisticky velmi významná závislost mezi koncentracemi BC a prachovými částicemi frakce PM_{10} . Měření ukázalo, že statisticky vyšší je závislost částic *black carbon* na frakci PM_1 , v této frakci se také BC nejvíce kumuluje.

Seznam literatury

1. ACKERMAN A.S., O.B. TOON O.B., D.E. STEVENS, A.J. HEYMSFIELD, V. RAMANATHAN a E.J. WELTON E. Reduction of tropical cloudiness by soot. *Science*, 2000, **288**. UCRL-ID-138871.
2. AHMEDA, T., V. A. DUTKIEWICZ, A. SHAREEF, G. TUNCEL, S. TUNCEL a L. HUSAIN. Measurement of black carbon (BC) by an optical method and a thermal-optical method: Intercomparison for four sites. *Atmospheric Environment*. 2009, **43**, 6305–6311.
3. AJTAI, T., Á. FILEP, M. SCHNAITER, C. LINKE, M. VRAGEL, Z. BOZÓKI, G. SZABÓ, a T. LEISNER. A novel multi wavelength photoacoustic spectrometer for the measurement of the UV- vis-NIR spectral absorption coefficient of atmospheric aerosols. *Journal of Aerosol Science*. 2010, **41**, 1020–1029.
4. AJTAI, T., Á. FILEP, N. UTRY, M. SCHNAITER, C. LINKE, Z. BOZÓKI, G. SZABÓ a T. LEISNER. Inter-comparison of optical absorption coefficients of atmospheric aerosols determined by a multi-wavelength photoacoustic spectrometer and an Aethalometer under sub-urban wintry conditions. *Journal of Aerosol Science*. 2011; **42**, 859–866.
5. ARNOTT, W. P., J. W. WALKER, H. MOOSMÜLLER, R. A. ELLEMAN, H. H. JONSSON, G. BUZORIUS, W. C. CONANT, R. C. FLAGAN a J. H. SEINFELD. Photoacoustic insight for aerosol light absorption aloft from meteorological aircraft and comparison with particle soot absorption photometer measurements: DOE Southern Great Plains climate research facility and the coastal stratocumulus imposed perturbation experiments. *Journal Geophysical Research*. 2006, **111**, D05S02. Doi:10.1029/2005JD005964.
6. BAE, M-S., J. J. SCHAUER, J. T. DEMINTER, J. R. TURNER, D. SMITH, a R. A. CARY. Validation of a semi-continuous instrument for elemental carbon and organic carbon using a thermal-optical method. *Atmospheric Environment*. 2004, **38**, 2885–2893.
7. BACHMANN, J. *Black Carbon: A Science/Policy Primer*. : Pew center on global climate change, 2009. 47 s.

8. BALLACH, J., R. HITZENBERGER, E. SCHULTZ a W. JAESCHKE. Development of an improved optical transmission technique for blackcarbon (BC) analysis. *Atmospheric Environment*. 2001, **35**, 2089-2100.
 9. BARON, R. E., W. D. MONTGOMERY a S. D. TULADHAR. *An Analysis of Black Carbon Mitigation as a Response to Climate Change*. Germany: Copenhagen Consensus on climate, 2009, 31 s.
 10. BICE, K., A. EIL, B. HABIB, P. HEIJMANS, R. KOPP, J. NOGUES, F. NORCROSS, M. SWEITZER-HAMILTON a A. WHITWORTH. *Black Carbon: A Review and Policy Recommendations*. Princeton university Woodrow Wilson School of Public and International Affairs: 2009, 80s.
 11. BISCHOFBERGER, S. Black Carbon in the Soil Carbon Cycle: Is it an Oxidation Resistant End-Product?. 2008. Term Paper. Institute of Biogeochemistry and Pollution Dynamics.
 12. BOLD, T. a H. SUN. Can Reducing Black Carbon Emissions Counteract Global Warming? *Environmental Science Technology*. 2005, **39**, 5921-5926.
 13. BOND, T. C., D. G. STREETS, K. F. YARBER, S. M. NELSON, J. H. WOO a Z. KLIMONT. A technology based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion. *Journal Geophysical Research-Atmospheres*. 2004, **109**, D14203. Doi:10.1029/2003JD003697.
 14. BOND, T. C., E. BHARDWAJ, R. DONG, R. JOGANI, S. JUNG, CH. RODEN, D. G. STREETS a NI. M. TRAUTMANN. Historical emissions of black and organic carbon aerosol from energy-related combustion, 1850–2000. Global biogeochemical cycles. 2007, **21**, GB2018. Doi:10.1029/2006GB002840.
 15. BOND, T. C., G. HABIB a R. W. BERGSTROM. Limitations in the enhancement of visible light absorption due to mixing state, *Journal of Geophysical Research*. 2006, **111**, D20211. Doi:10.1029/2006JD007315.
 16. BOND, T.C. et al. Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 2012. Doi: 10.1002/jgrd.50171
 17. BRANDT, R.E. a S.G. WARREN. *Black carbon in snow – sampling, albedo effects and climate impact*. Tromsø : Norwegian Polar Institute, 2009. Relating Black carbon content to albedo reduction, s. 34-36. ISBN 978-82-7666-270-2.
-

18. CANADIAN CHEMICAL PRODUCERS' ASSOCIATION. *Ambient particulate matter characterization guidelines*. Ottawa: 2001. 88 s.
19. CAO, J., CH. ZHU, J. C. CHOW, J. G. WATSON, Y. HAN, G. WANG, Z. SHEN a Z. AN. Black carbon relationships with emissions and meteorology in Xi'an, China. *Atmospheric Research*. 2009, **94**, 194–202.
20. CAPE, J.N., M. COYLE a P. DUMITREAN. The atmospheric lifetime of black carbon. *Atmospheric Environment*. 2012, **59**, 256-263.
21. CENTRE FOR SCIENCE AND ENVIRONMENT. *Black carbon: a short-lived climate forcer; cannot substitute CO₂ mitigation strategies*. New Delhi: 2012. 5 s.
22. CLARKE, A.D., Y. SHINOZUKA, V. N. KAPUSTIN, S. HOWELL, B. HUEBERT, S. DOHERTY, T. ANDERSON, D. COVERT, J. ANDERSON, X. HUA, K. G. MOORE, C. MCNAUGHTON, G. CARMICHAEL a R. WEBER. Size distributions and mixtures of dust and black carbon aerosol in Asian outflow: Physiochemistry and optical properties. *Journal of Geophysical Research*. 2004, **109**, D15S09. Doi:10.1029/2003JD004378.
23. Description of Particle Soot Absorption Photometer (PSAP). *Earth System Research Laboratory NOAA: Global Monitoring Division* [online]. [cit. 2013-02-03]. Dostupné z: http://www.esrl.noaa.gov/gmd/aero/instrumentation/psap_desc.html
24. DESERT RESEARCH INSTITUTE. DRI STANDARD OPERATING PROCEDURE: Performance Audit of Radiance Research Particle/Soot Absorption Photometer. 2002. 18 s.
25. DESERT RESEARCH INSTITUTE: DIVISION OF ATMOSPHERIC SCIENCES. *DRI standard operating procedure: DRI Model 2001 Thermal/Optical Carbon Analysis (TOR/TOT) of Aerosol Filter Samples – Method IMPROVE_A*. Reno:2005, 79 s.
26. DROPLET MEASUREMENT TECHNOLOGIES. Single Particle Soot Photometer (SP2): Operator Manual. Boulder(USA): 2012. 52 s.
27. DU, K., Y. WANG, B. CHEN, K. WANG, J. CHEN a F. ZHANG. Digital photographic method to quantify black carbon in ambient aerosols. *Atmospheric Environment*. 2011, **45**, 7113-7120.

28. DU, K., Y. WANG, B. CHEN, K. WANG, J. CHEN a F. ZHANG. Digital photographic method to quantify black carbon in ambient aerosols. *Atmospheric Environment*. 2011, **45**, 7113-7120.
29. DUMKA, U.C., K.K. MOORTHY, R. KUMAR, P. HEGDE, R. SAGAR, P. PANT, N. SINGH a S.S. BABU. Characteristics of aerosol black carbon mass concentration over a high altitude location in the Central Himalayas from multi-year measurements. *Atmospheric Research*. 2010, **96**, 510–521.
30. DUTKIEWICZ, V. A.; S. ALVI, B. M. GHOURI, M. I. CHOUDHARY a L. HUSAIN. Black carbon aerosols in urban air in South Asia. *Atmospheric Environment*. 2009, **43**, 1737–1744.
31. EILPERIN, J. Black carbon ranks as second-biggest human cause of global warming. *The Washington post: Health and science*[online]. 2013 [cit. 2013-01-30]. Dostupné z: http://articles.washingtonpost.com/2013-01-15/national/36385685_1_black-carbon-impact-of-carbon-dioxide-soot.
32. FILEP, Á., T. AJTAI, N. UTRY, M. D. PINTÉR, T. NYILAS, S. TAKÁCS, Z. MÁTÉ, A. GELENCSE, A. HOFFER, M. SCHNAITER, Z. BOZÓKI a G. SZABÓ. Absorption Spectrum of Ambient Aerosol and Its Correlation with Size Distribution in Specific Atmospheric Conditions after a Red Mud Accident. *Aerosol and Air Quality Research*. 2013, **13**, 49–59. Doi: 10.4209/aaqr.2012.04.0078
33. FLANNER, M. G., C. S. ZENDER, P. G. HESS, N. M. MAHOWALD, T. H. PAINTER, V. RAMANATHAN a P. J. RASCH. Springtime warming and reduced snow cover from carbonaceous particles. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2009, **9**, s. 2481-2497.
34. FLANNER, M.G., C.S. ZENDER, J.T. RANDERSON a P.J. RASCH. Present-day climate forcing and response from black carbon in snow. *Journal of Geophysical Research*. 2007, **112**, D11202.
35. GRENFELL, T.C., S.J. DOHERTY a A.D. CLARKE. *Black carbon in snow – sampling, albedo effects and climate impact*. Tromsø : Norwegian Polar Institute, 2009. Spectral absorption by particulate impurities in snow determined by photometric analysis of filters, s. 14-16. ISBN 978-82-7666-270-2.
36. GRIVAS, G., S. CHERISTANIDIS a A. CHALOULAKOU. Elemental and organic carbon in the urban environment of Athens. Seasonal and diurnal variations and
-

estimates of secondary organic carbon. *Science of The Total Environment*. 2012, 414, 535-545.

37. HAI, C. D. a N. T. K. OANH. Effects of local, regional meteorology and emission sources on mass and compositions of particulate matter in Hanoi. *Atmospheric Environment*. 2012. Doi:10.1016/j.atmosenv.2012.05.006
38. HAMASHA, K. H. Photoacoustic Measurements of Black Carbon Light Absorption/Scattering Coefficients and Visibility Degradation in Jordan During 2007/2008. CHMIELEWSKI, A. G. *Monitoring, Control and Effects of Air Pollution*. Rijeka, Chorvatsko: InTech, 2011, s. 93-102 z 254 s. ISBN 978-953-307-526-6.
39. HAN, Y., J. CAO, J. C. CHOW, J. G. WATSON, Z. AN, Z. JIN, K. FUNG a S. LIU. Evaluation of the thermal/optical reflectance method for discrimination between char- and soot-EC. *Chemosphere*. 2007, **69**, 569–574.
40. HANSEN, J., M. SATO, R. RUEDY, L. NAZARENKO, A. LACIS, G. A. SCHMIDT, G. RUSSELL, I. ALEINOV, M. BAUER, S. BAUER, N. BELL, B. CAIRNS, V. CANUTO, M. CHANDLER, Y. CHENG, A. DEL GENIO, G. FALUVEGI, E. FLEMING, A. FRIEND, T. HALL, C. JACKMAN, M. KELLEY, N. KIANG, D. KOCH, J. LEAN, J. LERNER, K. LO, S. MENON, R. MILLER, P. MINNIS, T. NOVAKOV, V. OINAS, JA. PERLWITZ, JU. PERLWITZ, D. RIND, A. ROMANOU, D. SHINDELL, P. STONE, S. SUN, N. TAUSNEV, D. THRESHER, B. WIELICKI, T. WONG, M. YAO a S. ZHANG. Efficacy of climate forcings. *Journal of Geophysical Research*. 2005, **110**, D18104. Doi:10.1029/2005JD005776
41. HANSSON, H.C., Ch. JOHANSSON a G. NYQVIST. *Black carbon – Possibilities to reduce emissions and potential effects*. Stockholm : INSTITUTIONEN FÖR TILLÄMPAD MILJÖVETENSKAP, 2011. 65 s.
42. HEAL, M. R., P. NAYSMITH, G. T. COOK, S. XU, T. RAVENTÓS DURAN a R. M. HARRISON. Application of ¹⁴C analyses to source apportionment of carbonaceous PM_{2.5} in the UK. *Atmospheric Environment*. 2011, **45**, 2341-2348.
43. HERICH, H., C. HUEGLIN a B. BUCHMANN. A 2.5 year's source apportionment study of black carbon from wood burning and fossil fuel combustion at urban and rural sites in Switzerland. *Atmospheric Measurement Techniques*. 2011, **4**, 1409–1420. DOI: 10.5194/amt-4-1409-2011.

44. HIGHWOOD, E.J. a R.P. KINNERSLEY. When smoke gets in our eyes: The multiple impacts of atmospheric black carbon on climate, air quality and health. *Environment International*. 2006, **32**, s. 560-566.
45. HO, K. H., S. C. LEE, J. C. YU, S. C. ZOU a K. FUNG. Carbonaceous characteristics of atmospheric particulate matter in Hong Kong. *The Science of the Total Environment*. 2002, **300**, 59–67.
46. HUMAN, K. Black carbon larger cause of climate change than previously assessed. *NOAA research: National oceanic and atmospheric administration* [online]. 2013 [cit. 2013-01-30]. Dostupné z: <http://researchmatters.noaa.gov/news/Pages/soot.aspx>
47. HYVÄRINEN, A.-P., P. KOLMONEN, V.-K. KERMINEN, A. VIRKKULA, A. LESKINEN, M. KOMPPULA, J. HATAKKA, J. BURKHART, A. STOHL, AALTO, M. KULMALA, K.E.J. LEHTINEN, Y. VIISANEN a H. LIHAVAINEN Aerosol black carbon at five background measurement sites over Finland, a gateway to the Arctic. *Atmospheric Environment*. 2011, **45**, 4042-4050.
48. CHANG, H. Domestic Mitigation of Black Carbon From Diesel Emissions. *Environmental law reporter*. 2011, 2, ELR 10126- ELR 10135.
49. CHEN, L.-W. A., J. C. CHOW, J. G. WATSON, H. MOOSMULLER a W. P. ARNOTT. Modeling reflectance and transmittance of quartz-fiber filter samples containing elemental carbon particles: Implications for thermal/optical analysis. *Aerosol Science*. 2004, **35**, 765–780.
50. CHEN, Y., G. ZHI, Y. FENG, D. LIU, G. ZHANG, J. LI, G. SHENG a J. FU. Measurements of black and organic carbon emission factors for household coal combustion in China: implication for emission reduction. *Environmental science technology*. 2009, **43**, 9495-9500.
51. CHEN, Y., G. ZHI, Y. FENG, J. FU, J. FENG, G. SHENG a B. R. T. SIMONEIT. Measurements of emission factors for primary carbonaceous particles from residential raw-coal combustion in China. *Geophysical Research Letters*. 2006, **33**, L20815. Doi:10.1029/2006GL026966.
52. CHENG, Y., K.-B. HE, F.-B. DUAN, Z.-Y. DU, M. ZHENG a Y.-L. MA. Characterization of carbonaceous aerosol by the stepwise-extraction thermal-optical-transmittance (SE-TOT) method. *Atmospheric Environment*. 2012, **59**, 551-558.
-

53. CHENG, Y., K.-B. HE, F.-K. DUAN, M. ZHENG, Z.-Y. DU, Y.-L. MA a J. H. TAN. Ambient organic carbon to elemental carbon ratios: Influences of the measurement methods and implications. *Atmospheric Environment*. 2011, **45**, 2060-2066.
54. CHENG, Y., M. ZHENG, K.-B. HE, Y. CHEN, B. YAN, A.G. RUSSELL, W. SHI, Z. JIAO, G. SHENG, J.FU E.S. EDGERTON. Comparison of two thermal-optical methods for the determination of organic carbon and elemental carbon: Results from the southeastern United States. *Atmospheric Environment*. 2011a, **45**(11), 1913-1918.
55. CHOW, J. C., J. G. WATSON, D. H. LOWENTHAL a L.-W. A. CHEN. *Climate Change – Characterization of Black Carbon and Organic Carbon Air Pollution Emissions and evaluation of Measurement Methods Phase II: Characterization of Black Carbon and Organic Carbon Source Emissions*. Desert Research Institute DRI. Reno: 2009a. 166 s.
56. CHOW, J. C., J. G. WATSON, L.-W. A. CHEN H. MOOSMÜLLER a W. P. ARNOTT. Equivalence of Elemental Carbon by Thermal/Optical Reflectance and Transmittance with Different Temperature Protocols. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38** (16), 4414–4422. DOI: 10.1021/es034936u.
57. CHOW, J. C., J. G. WATSON, L.-W. A. CHEN, G. PAREDES-MIRANDA, M.-C. O. CHANG, D. TRIMBLE, K. K. FUNG, H. ZHANG a J. ZHEN YU. Refining temperature measures in thermal/optical carbon analysis. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2005, **5**, 2961–2972.
58. CHOW, J. C., J. G. WATSON, P. DORAISWAMY, L.-W. A. CHEN, D. A. SODEMAN, D. H. LOWENTHAL, K. PARK, W. P. ARNOTT a N. MOTALLEBI. Aerosol light absorption, black carbon, and elemental carbon at the Fresno Supersite, California. *Atmospheric Research*. 2009, **93**, 874–887.
59. CHUNG, S. H. a J. H. SEINFELD. Climate response of direct radiative forcing of anthropogenic black carbon. *Journal of Geophysical Research*. 2005, **110**, D11102. Doi:10.1029/2004JD005441.
60. INCCA: INDIAN NETWORK FOR CLIMATE CHANGE ASSESSMENT. *Black Carbon Research Initiative: National Carbonaceous Aerosols Programme (NCAP)*. 2011. 44 s.
-

61. INNOVO. *The Role of Black Carbon in Climate Change : Appendix*. Innovo, 2008. 15 s.
62. Integrating nephelometer model 3563. *TSI Incorporated* [online]. 2012 [cit. 2013-02-03]. Dostupné z:
http://www.tsi.com/uploadedFiles/_Site_Root/Products/Literature/Spec_Sheets/3563.pdf
63. INTERGOVERNMENTAL PANEL on CLIMATE CHANGE . *Climate Change 2007: The Physical Science Basis*. New York : IPCC, 2007. 996 s.
64. JACOBSON, M. Z. Control of fossil-fuel particulate black carbon and organic matter, possibly the most effective method of slowing global warming, *Journal of Geophysical Research*. 2002, **107**, 4410. Doi:10.1029/2001JD001366.
65. JACOBSON, M. Z. *Testimony for the Hearing on Black Carbon and Arctic*. House Committee on Oversight and Government Reform. 2007.
66. JANKOWSKI, N., CH. SCHMIDL, I. L. MARR, H. BAUER a H. PUXBAUM. Comparison of methods for the quantification of carbonate carbon in atmospheric PM₁₀ aerosol samples. *Atmospheric Environment*. 2008, **42**, 8055–8064.
67. JANSSEN, N. A. H., G. HOEK, M. SIMIC-LAWSON, P. FISCHER, L. VAN BREE, H. BRINK, M. KEUKEN, R. W. ATKINSON, H. ROSS ANDERSON, B. BRUNEKREEF a F. R. CASSEE. Black Carbon as an Additional Indicator of the Adverse Health Effects of Airborne Particles Compared with PM₁₀ and PM_{2.5}. *Environmental Health Perspectives*. 2011, **119** (12), 1691- 1699.
68. JÄRVI, L., H. JUNNINEN, A. KARPPINEN, R. HILLAMO, A. VIRKKULA, T. MÄKELÄ, T. PAKKANEN a M. KULMALA. Temporal variations in black carbon concentrations with different time scales in Helsinki during 1996–2005. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2008, **8**, 1017–1027.
69. JEONG, CH.-H., P. K. HOPKE, E. KIM D.-W. LEE. The comparison between thermal-optical transmittance elemental carbon and Aethalometer black carbon measured at multiple monitoring sites. *Atmospheric Environment*. 2004, **38**, 5193-5204.
70. JUNG K. H., M. M. PATEL, K. MOORS, P. L. KINNEY, S. N. CHILLRUD, R. WHYATT, L. HOEPNER, R. GARFINKEL, B. YAN, J. ROSS, D. CAMANN, F. P. PERERA a R. L. MILLER. Effects of heating season on residential indoor and outdoor

polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon, and particulate matter in an urban birth cohort. *Atmospheric Environment*. 2010, **44**, 4545-4552.

- 71.** KAHNERT, M. a A. DEVASTHALE. Black carbon fractal morphology and short-wave radiative impact: a modelling study. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*. 2011, **11**, 23103–23137. DOI: 10.5194/acpd-11-23103-2011.
- 72.** KALIVITIS, N., A. BOUGIATIOTI, G. KOUVARAKIS a N. MIHALOPOULOS. Long term measurements of atmospheric aerosol optical properties in the Eastern Mediterranean. *Atmospheric Research*. 2011, **102**, 351–357.
- 73.** KARANASIOU, A., E. DIAPOULI, M. VIANA, A. ALASTUEY, X. QUEROL, C. RECHE a K. ELEFThERIADIS. On the quantification of atmospheric carbonate carbon by thermal/Optical analysis protocols. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*. 2010, **3**, 5375–5409.
- 74.** KIM, K. H., K. SEKIGUCHI, M. FURUUCHI a K. SAKAMOTO. Seasonal variation of carbonaceous and ionic components in ultrafine and fine particles in an urban area of Japan. *Atmospheric Environment*. 2011, **45**, 1581-1590.
- 75.** KIM, M. Y., S.-B. LEE, G.-N. BAE, S. S. PARK, K. M. HAN, R. S. PARK, CH. H. SONG a S. H. PARK. Distribution and direct radiative forcing of black carbon aerosols over Korean Peninsula. *Atmospheric Environment*. 2012, **58**, 45-55.
- 76.** KIM, M.Y., S.-B. LEE, G.-N. BAE, S. S. PARK, K. M. HAN, R. S. PARK, CH. H. SONG a S. H. PARK. Distribution and direct radiative forcing of black carbon aerosols over Korean Peninsula. *Atmospheric Environment*. 2012, **58**, 45-55.
- 77.** KIM, Y. J., M. J. KIM, K. H. LEE a S. S. PARK. Investigation of carbon pollution episodes using semi-continuous instrument in Incheon, Korea. *Atmospheric Environment*. 2006, **40**, 4064–4075.
- 78.** KIRCHSTETTER, T.W. a T. NOVAKOV. Controlled generation of black carbon particles from a diffusion flame and applications in evaluating black carbon measurement methods. *Atmospheric Environment*. 2007, **41**, 1874–1888.
- 79.** Kirchstetter, T.W., J. Aguiar, S. Tonse, David Fairley, T. Novakov. Black carbon concentrations and diesel vehicle emission factors derived from coefficient of haze measurements in California: 1967–2003 *Atmospheric Environment*. 2008, **42**(3), 480–491.

- 80.** KOELMANS, A. A., M. T.O. JONKER, G. CORNELISSEN, T. D. BUCHELI, P. C. M. VAN NOORT a Ö. GUSTAFSSON. Black carbon: the reverse of its dark side. *Chemosphere*. 2006, **63**, 365–377.
- 81.** KONDO, Y., K. RAMA, N. TAKEGAWA, L. SAHU, Y. MORINO , X. LIU a T. OHARA . Reduction of black carbon aerosols in Tokyo: Comparison of real-time observations with emission estimates. *Atmospheric Environment*. 2012, **54**, 242-249. Doi:10.1016/j.atmosenv.2012.02.003
- 82.** KRIVÁCSY, Z., A. HOFFERB, Z. SÁRVÁRI, D. TEMESIA, U. BALTENSBERGER, S. NYEKI, E. WEINGARTNER, S. KLEEFELD a S.G. JENNINGS. Role of organic and blackcarbon in the chemical composition of atmospheric aerosol at European background sites. *Atmospheric Environment*. 2001, **35**, 6231–6244.
- 83.** KRIVÁCSYA, Z., A. HOFFER, Z. SÁRVÁRI, D. TEMESI, S. NYEKI U. BALTENSBERGER, E. WEINGARTNER, S. KLEEFELD, S. G. JENNINGS. Role of organic and blackcarbon in the chemical composition of atmospheric aerosol at European background sites. *Atmospheric Environment*. 2001, **35**, 6231–6244.
- 84.** KUCBEL, M. *Metody stanovení zátěže prachových částic v ovzduší*. Ostrava, 2011. 88 s. Bakalářská práce. VŠB-TU Ostrava, Hornicko-geologická fakulta, institut environmentálního inženýrství. Vedoucí práce prof. Ing. Helena Raclavská, CSc.
- 85.** KUHNBUSCH, T. A. J., A. PETZOLD a R. HITZENBERGER. Introduction and Background to Measurement Techniques. In: KUHNBUSCH, T. A. J., A. BOROWIAK, A. GELENSCER, J. GENBERG, D. GLADTKE, W. MAENHAUT, C. PIO a O. POPOVI. JRC-IES. *Measurement of Elemental and Organic Carbon in Europe*. Luxembourg: European Communities, 2009, s. 4-6. 114 s. ISBN 978-92-79-11294-2 ISSN 1018-5593; EUR 23992 EN.
- 86.** KUMAR, M., K. LIPI, S. SURESHBABU a N. C. MAHANTI. Aerosol Properties over Ranchi Measured from Aethalometer. *Atmospheric and Climate Sciences*. 2011, **1**, 91-94. Doi:10.4236/acs.2011.13010.
- 87.** KUPIAINEN, K. a Z. KLIMONT. *Primary Emissions of Submicron and Carbonaceous Particles in Europe and the Potential for their Control*. International Institute for Applied Systems Analysis (IIASA) Laxenburg: 2004. 121 s.
-

88. Lab OC-EC Aerosol Analyzer. *Sunset Laboratory* [online]. 2009 [cit. 2013-01-30]. Dostupné z: <http://www.sunlab.com/products-services/lab-aerosol-analyzer.html>
89. LAPČÍK, V. *Oceňování antropogenních vlivů na životní prostředí*. Ostrava: VŠB-TU, 2009. 254 s.
90. LAVANCHY, V.M.H., H. W. GÄGGELER, S. NYEKI a U. BALTENSPERGER. Elemental carbon (EC) and black carbon (BC) measurements with a thermal method and an aethalometer at the high-alpine research station Jungfraujoch. *Atmospheric Environment*. 1999, **33**, 2759-2769.
91. LEE, S., S.-CH. YOON, S.-W. KIM, Y. P. KIM, Y. S. GHIM, J.-H. KIM, CH.-H. KANG, Y. J. KIM, L.-S. CHANG a S.-J. LEE. Spectral dependency of light scattering/absorption and hygroscopicity of pollution and dust aerosols in Northeast Asia. *Atmospheric Environment*. 2012, **50**, 246-254.
92. LI, J., K. HUANG, Q.-Z. WANG, Y.-F. LIN, F.-M. XUE, J. HUANG, S. J. FU a G.-S. ZHUANG. Characteristics and source of black carbon aerosol over Taklimakan Desert. *SCIENCE CHINA Chemistry*. 2010, **53** (5), 1202–1209. Doi: 10.1007/s11426-010-0061-8.
93. LI, Y., X. CAO, D. ZHU, M. A. CHAPPELL, L. F. MILLER a J. MAO. Characterization of coals and their laboratory-prepared black carbon using advanced. *Fuel Processing Technology*. 2012, **96**, 56–64.
94. LIMON-SANCHEZ, M.T., P.C. ROMERO, L. H. MENA, H. S. NORENA, A. L. LOPEZ, R. C. RAMIREZ, J.L. A. COLINA a W. SMIT. Black carbon in PM_{2.5}, data from two urban sites in Guadalajara, Mexico during 2008. *Atmospheric Pollution Research*. 2011, **2**, 358-365.
95. MAENHAUT, W. Principles of thermal methods for the detection and differentiation of EC and OC, intercomparison results. In: KUHNBUSCH, T. A. J., A. BOROWIAK, A. GELENSCER, J. GENBERG, D. GLADTKE, W. MAENHAUT, C. PIO a O. POPOVI. *JRC-IES. Measurement of Elemental and Organic Carbon in Europe*. Luxembourg: European Communities, 2009, s. 9-15. 114 s. ISBN 978-92-79-11294-2 ISSN 1018-5593; EUR 23992 EN.
96. MAO, Y. H., Q. B. LI, L. ZHANG, Y. CHEN, J. T. RANDERSON, D. CHEN a K. N. LIOU. Biomass burning contribution to black carbon in the Western United States Mountain Ranges. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2011, **11**, 11253–11266.

97. MCMECKING, G. R., T. HAMBURGER, D. LIU, M. FLYNN, W. T. MORGAN, M. NORTHWAY, E. J. HIGHWOOD, R. KREJCI, J. D. ALLAN, A. MINIKIN, a H. COE. Black carbon measurements in the boundary layer over western and northern Europe. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2010, **10**, 9393-9414.
98. Measurement technology. *Deutscher Wetterdienst (DWD)*[online]. c.1996-2013 [cit. 2013-02-03]. Dostupné z:
http://www.dwd.de/bvbw/appmanager/bvbw/dwdwwwDesktop;jsessionid=clVINBQJvV4v6vKMmNPHmsnpvRwMNVpLp3HcBTJ2B02nv62Y09Th2!994419253!-913087460?_nfpb=true&portletMasterPortlet_i1gsbDocumentPath=Content%252FForschung%252FFEHP%252FGAW%252FTXT%252Fmesstechnik__de.html&_pageLabel=dwdwww_result_page&switchLang=en
99. MENON, S., J. HANSEN, L. NAZARENKO a Y. LOU. Climate Effects of Black Carbon Aerosols in China and India. *Science*. 2002, **297**, 2250-2253.
100. MILLER, A. L., M. C. HABJAN a K. PARK. Real-Time Estimation of Elemental Carbon Emitted from a Diesel Engine. *Environ. Sci. Technol.* 2007, **41** (16), 5783–578. DOI: 10.1021/es070150a.
101. MILLER-SCHULZE, J. P., M. M. SHAFER, J. J. SCHAUER, P. A. SOLOMON, J. LANTZ, M. ARTAMONOVA, B. CHEN, S. IMASHEV, L. SVERDLIK, G. R. CARMICHAEL a J T. DEMINTER. Characteristics of fine particle carbonaceous aerosol at two remote sites in Central Asia. *Atmospheric Environment*. 2011, **45**, 6955–6964.
102. MOOSMÜLLER, H., R.K. CHAKRABARTY a W.P. ARNOTT. Aerosol light absorption and its measurement: A review. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 2009, **110**, 844–878.
103. NG, I. P., H. MA, D. KITTELSON a A. MILLER. Comparing Measurements of Carbon in Diesel Exhaust Aerosols Using the Aethalometer, NIOSH Method 5040, and SMPS. *Comparing Measurements of Carbon in Diesel Exhaust Aerosols Using the Aethalometer*. 2008
104. NGUYEN, B. T., J. LEHMANN, W. C. HOCKADAY, S. JOSEPH a C. A. MASIELLO. Temperature Sensitivity of Black Carbon Decomposition and Oxidation. *Environmental Science Technology*. 2010, **44**, 3324–3331.

- 105.** NOVAKOV, T. a J.E. HANSEN. Black carbon emissions in the United Kingdom during the past four decades: an empirical analysis. *Atmospheric Environment*. 2004, **38**, 4155–4163.
- 106.** OCEC Lab Instrument. *Sunset Laboratory Inc.* [online]. [cit. 2013-01-30].
Dostupné z: <http://www.sunlab.com/uploads/assets/file/LABINST.pdf>
- 107.** OKK KOKSOVNY, A.S. *Výroční zpráva za rok 2011*. Ostrava – Přívoz: 2012, 15 s.
- 108.** PAKKANEN, T.A., V. M. KERMINEN, C. H. OJANEN, R. E. HILLAMO, P. AARNIO a T. KOSKENTALO. Atmospheric black carbon in Helsinki. *Atmospheric Environment*. 2000, **34**, 1497-1506.
- 109.** PANICKER, A.S., G. PANDITHURAI, P.D. SAFAI, S. DIPU a D.-I. LEE. On the contribution of black carbon to the composite aerosol radiative forcing over an urban environment. *Atmospheric Environment*. 2010, **44**, 3066-3070.
- 110.** PARK, K., J. C. CHOW, J. G. WATSON, D. L. TRIMBLE P. DORAISWAMY. Comparison of Continuous and Filter-Based Carbon Measurements at the Fresno Supersite. *Journal of the Air & Waste Management Association*. 2006, **56**, 474-491.
- 111.** PARK, S. S., A. D.A. HANSEN a S. Y. CHO. Measurement of real time black carbon for investigating spot loading effects of Aethalometer data. *Atmospheric Environment*. 2010, **44**, 1449-1455.
- 112.** PARK, S. S., M, S. BAE, J. J. SCHAUER, S. Y. RYU, Y. J. KIM, S. Y. CHO a S. J. KIM. Evaluation of the TMO and TOT methods for OC and EC measurements and their characteristics in PM_{2.5} at an urban site of Korea during ACE-Asia. *Atmospheric Environment*. 2005, **39**, 5101–5112.
- 113.** PARK, S. S., Y. J. KIMA a K. FUNG. PM_{2.5} carbon measurements in two urban areas: Seoul and Kwangju, Korea. *Atmospheric Environment*. 2002, **36**, 1287–1297.
- 114.** PAVESE, G., M. CALVELLO a F. ESPOSITO. Black Carbon and Organic Components in the Atmosphere of Southern Italy: Comparing Emissions from Different Sources and Production Processes of Carbonaceous Particles. *Aerosol and Air Quality Research*. 2012, **12**, 1146–1156.
- 115.** PEDERSEN, C.A., J. STRÖM, S. FORSSTRÖM, S. GERLAND a S. R. HUDSO. Black carbon in snow – sampling, albedo effects and climate impact. Tromsø :

Norwegian Polar Institute, 2009. The effect of Black carbon particles on snow albedo derived from in-situ measurements, s. 34-36. ISBN 978-82-7666-270-2.

- 116.** PIO, C., M. CERQUEIRA, R. M. HARRISON, T. NUNES, F. MIRANTE, C. ALVES, C. OLIVEIRA, A. SANCHEZ DE LA CAMPA, B. ARTÍÑANO a M. MATOS. OC/EC ratio observations in Europe: Re-thinking the approach for apportionment between primary and secondary organic carbon. *Atmospheric Environment*. 2011, **45**, 6121-6132.
- 117.** PÖSCHL, U. Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects. *Atmospheric Chemistry*. 2005, **44**, 7520- 7540. DOI: 10.1002/anie.200501122.
- 118.** Product Specifications: Aethalometer® Rack Mount Aethalometer Models AE22 and AE31. *Magee Scientific* [online]. 2010 [cit. 2013-01-30]. Dostupné z: http://mageesci.com/images/stories/docs/AE22-31_specSheet_oct2010_rev02_web.pdf
- 119.** Product Specifications: Aethalometer® Rack Mount Aethalometer Models AE22 and AE31. *Magee Scientific* [online]. 2010 [cit. 2013-01-30]. Dostupné z: http://mageesci.com/images/stories/docs/AE22-31_specSheet_oct2010_rev02_web.pdf
- 120.** Product Specifications: Model 5012 MAAP Multi Angle Absorption Photometer. *THERMO SCIENTIFIC* [online]. 2010 [cit. 2013-01-30]. Dostupné z: <https://static.thermoscientific.com/images/D19388~.pdf>.
- 121.** Products: Aethalometer® Rack Mount Aethalometer Models AE22 and AE31. *Magee Scientific* [online]. c. 2010-2012 [cit. 2013-01-30]. Dostupné z: http://mageesci.com/rack_mount_aethalometer/rack_mount_aethalometer_models_ae22_and_ae31.html
- 122.** QIN Y. a S. D. XIE. Spatial and temporal variation of anthropogenic black carbon emissions in China for the period 1980–2009. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2012, **12**, 4825–4841.
- 123.** QUINCEY, P, D. BUTTERFIELD, D. GREEN M. COYLE a J. N. CAPE. An evaluation of measurement methods for organic, elemental and black carbon in ambient air monitoring sites. *Atmospheric Environment*. 2009, **43**, 5085–5091.
- 124.** QUINN, P. K., T. S. BATES, E. BAUM, T. BOND, J. F. BURKHART, A. M. FIORE, M. FLANNER, T. J. GARRETT, D. KOCH, J. MCCONNELL, D. SHINDELL

- a A. STOHL. *The Impact of Short-Lived Pollutants on Arctic Climate*. AMAP Technical Report No. 1. 2008, Norsko: Oslo, 23 str.
- 125.** QUINN, P.K., A. STOHL, A. ARNETH, T. BERNTSEN, J. F. BURKHART, J. CHRISTENSEN, M. FLANNER, K. KUPIAINEN, H. LIHAVAINEN, M. SHEPHERD, V. SHEVCHENKO, H. SKOV a V. VESTRENG. *The Impact of Black Carbon on Arctic Climate*. By: Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo: 2011, 72 s. ISBN – 978-82-7971-069-1.
- 126.** RACLAVSKÝ, K., H. RACLAVSKÁ, D. JUCHELKOVÁ a M. KUCBEL. *Metodika pro stanovení „black carbon“ v ovzduší optickou metodou*. Zdravotní ústav se sídlem v Ostravě. Ostrava: 2012, 18 s.
- 127.** RAM, K., M. M. SARIN a S. N. TRIPATHI. Inter-comparison of thermal and optical methods for determination of atmospheric black carbon and attenuation coefficient from an urban location in northern India. *Atmospheric Research*. 2010, **97**, 335–342.
- 128.** RAMANATHAN, V. a G. CARMICHAEL. Global and regional climate changes due to black carbon. *NATURE GEOSCIENCE*, 2008, **1**, 221–227. Doi:10.1038/ngeo156
- 129.** REISINGER, P., A. WONASCHÜTZ, R. HITZENBERGER, A. PETZOLD, H. BAUER, N. JANKOWSKI, H. PUXBAUM, X. CHI a W. MAENHAUT. Intercomparison of Measurement Techniques for Black or Elemental Carbon Under Urban Background Conditions in Wintertime: Influence of Biomass Combustion. *Environmental science & technology*. 2008, **42** (3), 884–889.
- 130.** RICHMOND-BRYAN, J., C. SAGANICH, L. BUKIEWICZ a R. KALIN. Associations of PM_{2.5} and black carbon concentrations with traffic, idling, background pollution, and meteorology during school dismissals. *Science of the Total Environment*. 2009, **407** (10), 3357–3364.
- 131.** RODEN, CH. A a T.C. BOND. Emission Factors and Real-Time Optical Properties of Particles Emitted from Traditional Wood Burning Cookstoves. *Environmental science Technology*. 2006, **40** (21), 6750–6757. DOI: 10.1021/es052080i.
- 132.** RODRÍGUEZ, S., A. ALASTUEY a X. QUEROL. A review of methods for long term in situ characterization of aerosol dust. *Aeolian Research*. 2012, **6**, 55–74.
-

- 133.** Sample Analysis Method for Organic and Elemental Carbon Aerosols. *Sunset Laboratory*. [online] 2009 [cit. 2013-01-30]. Dostupné z:
<http://www.sunlab.com/about/technology.html>
- 134.** SHARMA, R.K. B.K. BHATTARAI, B.K. SAPKOTA, M.B. GEWALI a B. KJELDSTAD. Black carbon aerosols variation in Kathmandu valley, Nepal, *Atmospheric Environment*. 2012, 63, 282-288.
- 135.** SHON, Z.-H., K.-H. KIM, S.-K. SONG, Y.-Z. CHAE, CH. G. PARK a K. JUNG. Fractionation of secondary organic carbon in aerosol in relation to the trafficborne emission of semivolatile organic compounds. *Atmospheric Environment*. 2012, **50**, 225-233.
- 136.** SHRESTHA, G; S. J TRAINA a Ch. W. SWANSTON. Black Carbon's Properties and Role in the Environment: A Comprehensive Review. *Sustainability*. 2010, **2**, 294-320. Doi:10.3390/su2010294. ISSN 2071-1050.
- 137.** SCHAAP, M. *On the importance of aerosol nitrate over Europe : data analysis and modelling*. Universiteit Utrecht: 2003, 160 s. ISBN 90-393-3572-9.
- 138.** SCHAUER, J. J. Evaluation of elemental carbon as a marker for diesel particulate matter. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*. 2003, **13**, 443-453.
- 139.** SCHWARZ, J. P., R. S. GAO, W. FAHEY, D.S. THOMSON, L.A. WATTS, J.C. WILSON, J.M. REEVES, M. DARBEHESHTI, D.G. BAUMGARDNER, G.L. KOK, S.H. CHUNG, M. SCHULZ, J. HENDRICKS, A. LAUER, B. KARCHER, J.G. SLOWIK, K. H. ROSENLOF, T.L. THOMPSON, A.O. LANGFORD, M. LOEWENSTEIN a K.C. AIKIN. Single-částic měření midlatitude sazí a rozptylu světla aerosolů z hraniční vrstvy do spodní stratosféry. *Journal of Geophysical Research*. 2006, **111**. Doi: 10.1029/2006JD007076, 2006
- 140.** Single Particle Soot Photometer (SP2). *Droplet measurement technologies* [online]. 2010 [cit. 2013-01-01]. Dostupné z:
<http://www.dropletmeasurement.com/products/carbon-sensing-instruments/sp2.html>
- 141.** SLOWIK, J. G., E. S. CROSS, J. -H. HAN, P. DAVIDOVITS, T. B. ONASCH, J. T. JAYNE, L. R. WILLIAMS, M. R. CANAGARATNA, D. R. WORSNOP, R. K. CHAKRABARTY, H. MOOSMÜLLER, W. P. ARNOTT, J. P. SCHWARZ, R. S. GAO, D. W. FAHEY, G. L. KOK a A. PETZOLD. An inter-comparison of instruments
-

measuring black carbon content of soot particles. *Aerosol Science and Technology*.

2007, **41**, 295-314.

- 142.** SUBRAMANIAN, R., G. L. KOK, D. BAUMGARDNER, A. CLARKE, Y. SHINOZUKA, T. L. CAMPOS, C. G. HEIZER, a B. B. STEPHENS. Black carbon over Mexico: the effect of atmospheric transport on mixing state, mass absorption cross-section, and BC/CO ratios. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2010, **10**, 219-237.
- 143.** SUNSET CARBON EVALUATION PROJECT. *Quality Assurance Project Plan (QAPP)*. Version 1,. 2011, 318 s.
- 144.** SUNSET LABORATORY INC. *Semi-continuous OCEC carbon aerosol analyzer*. Portland: 2005. 96 s.
- 145.** Three Wavelength Integrating Nephelometer. *Earth System Research Laboratory NOAA: Global Monitoring Division* [online]. [cit. 2013-02-03]. Dostupné z: http://www.esrl.noaa.gov/gmd/aero/instrumentation/neph_desc.html
- 146.** Tiwari, S., A.K. Srivastava, D.S. Bisht, P. Parmita, M. K. Srivastava, S.D. Attri. Diurnal and seasonal variations of black carbon and PM_{2.5} over New Delhi, India: Influence of meteorology. *Atmospheric Research*. 2013, 125–126, 50–62.
- 147.** U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Integrated Science Assessment for Particulate Matter*, Second External Review Draft, National Centre for Environmental Assessment-RTP Division, Office of Research and Development, U.S. EPA, Research Triangle Park, NC, 2009, 1458 s.
- 148.** VERMA S., S.K. PANI a S.N. BHANJ. Sources and radiative effects of wintertime black carbon aerosols in an urban atmosphere in east India *Chemosphere*. 2013, 90, 260–269.
- 149.** VIIDANOJA, J., V.-M. KERMINEN a R. HILLAMO. Measuring the Size Distribution of Atmospheric Organic and Black Carbon Using Impactor Sampling Coupled with Thermal Carbon Analysis: Method Development and Uncertainties. *Aerosol Science and Technology*. 2002, **36**, 607–616.
- 150.** VILLALOBOS-PIETRINI, R., O. AMADOR-MUÑOZ, B. VALLE-HERNÁNDEZ, S. GOMEZ-ARROYO a S. WALISZEWSKI. Organic Compound in Airborne Particles and their Genotoxic Effects in Mexico City: MAZZEO N. *Air Quality Monitoring, Assessment and Management*, s. 345-378. ISBN: 978-953-307-317-0,

- 151.** VODIČKA, P., J. SCHWARZ a J. SMOLÍK. *Analýza elementárního a organického uhlíku v aerosolech: křížovka vs. zástavba. In: SBORNÍK KONFERENCE. Čejkovice: Česká aerosolová společnost, 2009. 78 s. ISBN 978-80-86186-20-7.*
- 152.** WANG, P., H. WANG, L. WU, H. DI, Y. HE a J. XU. Influence of black carbon addition on phenanthrene dissipation and microbial community structure in soil. *Environmental Pollution*. 2012, **161**, s. 121-127.
- 153.** WANG, Y., A. CHUNG a S. E. PAULSON. The effect of metal salts on quantification of elemental and organic carbon in diesel exhaust particles using thermal-optical evolved gas analysis. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2010, **10**, 11447–11457. Doi:10.5194/acp-10-11447-2010.
- 154.** WATSON, J. G., J. C. CHOW a L.W. A. CHEN. Summary of Organic and Elemental Carbon/Black Carbon Analysis Methods and Intercomparisons. *Aerosol and Air Quality Research*. 2005, **5**, 65-102.
- 155.** WU, CH., T. V. LARSON, S. WU, J. WILLIAMSON, H. H. WESTBERG a L.-J. S. LIU. *Science of the Total Environment*. 2007, **386**, 42–52.
- 156.** YAN, B., D. KENNEDY, R. L. MILLER, J. P. COWIN, K. JUNG, M. PERZANOWSKI, M. BALLETTA, F. P. PERERA, P. L. KINNEY a S. N. CHILLRUD. Validating a nondestructive optical method for apportioning colored particulate matter into black carbon and additional components. *Atmospheric Environment*. 2011, **45**, 7478-7486.
- 157.** YE, H., R. ZHANG, J. SHI, J. HUANG, S. G. WARREN a Q. FU. Black carbon in seasonal snow across northern Xinjiang in northwestern China. *Environmental research letters*. 2012, **7**, 044002. Doi:10.1088/1748-9326/7/4/044002.
- 158.** YU, X.-Y. Measurements of Carbonaceous Aerosols Using Semi-Continuous Thermal-Optical Method: KUMAR, S. *Integrated Waste Management - Volume I*. InTech, 2011, s. 521-538. ISBN 978-953-307-469-6.
- 159.** ZENCAK, Z.; M. ELMQUIST a O. GUSTAFSSO. Quantification and radiocarbon source apportionment of black carbon in atmospheric aerosols using the CTO-375 method. *Atmospheric Environment*. 2007, **41**, 7895–7906.
- 160.** ZHAO, S., J. MING, C. XIAO, W. SUN a X. QIN. A preliminary study on measurements of black carbon in the atmosphere of northwest Qilian Shan. *Journal of Environmental Sciences*. 2012, **24**(1), 152–159.
-

- 161.** ZHI, G., X. ZHANG, H. CHENG, J. JIN, F. ZHANG, T. WANG a X. ZHANG. *Practical Paths towards Lowering Black Carbon Emissions. Advances in climate change research*. 2011, **2**(1), 12-22. DOI: 10.3724/SP.J.1248.2011.00012.
- 162.** ZHOU, S., Z. WANG, R. GAO, L. XUE, CH. YUAN, T. WANG, X. GAO, X. WANG, W. NI, Z. XU, Q. ZHANG a W. WANG. Formation of secondary organic carbon and long-range transport of carbonaceous aerosols at Mount Heng in South China. *Atmospheric Environment*. 2012, **63**, 203-212.
- 163.** ZIMMER, C. Black Carbon and Warming: It's Worse than We Thought. *Yale Environment 360: Yale University* [online]. 2013 [cit. 2013-01-30]. Dostupné z: http://e360.yale.edu/feature/carl_zimmer_black_carbon_and_global_warming_worse_than_thought/2611/.
- 164.** ŽIBERT, J. a J. PRAŽNIKAR. Cluster analysis of particulate matter (PM₁₀) and black carbon (BC) concentrations. *Atmospheric Environment*. 2012, **57**, 1-12.

Seznam obrázků

Obrázek 1 Struktura Black carbon rozlišeného TEM mikroskopem (<i>EPA, 2012</i>).....	8
Obrázek 2 Nephelometr TSI, Model 3563 (<i>TSI, 2012</i>).	13
Obrázek 3 Více - úhlový absorpční fotometr MAAPModel 5012, TSI (http://wiki.tropos.de/index.php/Multi-angle_Ansorption_Photometer).....	15
Obrázek 4 PSAP se třemi vlnovými délkami, firmy Radiance Research (www.dwd.de)....	15
Obrázek 5 Aethalometr Model Rack Mount AE-31 firmy Magee Scientific.....	17
Obrázek 6 Single Particle Soot Photometer (SP ²) firmy Droplet Measurement Technologies (<i>Droplet Measurement Technologies, 2012</i>).....	18
Obrázek 7 SootScan Model OT21 Transmissometer firmy Magee Scientific (www.mageesci.com)	19
Obrázek 8 Schéma analyzátoru The Sunset OCEC analyzer firmy Sunset Laboratory (<i>Vodička et al., 2009</i>).....	23
Obrázek 9 Lab OC-EC Aerosol Analyzer firmy Sunset Laboratory (www.sunlab.com)....	23
Obrázek 10 Korelační závislost mezi 7-AE (880 nm) a IMPROVE_EC (<i>Park et al., 2006</i>).	26
Obrázek 11 Porovnání vztahů mezi EC a BC měřených optickou a termicko-optickou metodou (<i>Kim et al., 2006</i>).	27
Obrázek 12 Srovnání koncentrace BC měřené optickou a termo-optickou metodou (<i>Ahmed et al., 2009</i>).....	28
Obrázek 13 Závislost mezi měření BC přístrojem MAAP (670 nm) a aethalometru AE-7 v zimním (prosinec 2003 až únor 2004) a letním období ve Fresnu (červen až srpen 2004) (<i>Park et al., 2006</i>).....	30
Obrázek 14 Vztah EC stanového metodou TOT ve srovnání s EC metodou TOR pro vysoké a nízké teploty (<i>Chow et al., 2004</i>).....	31
Obrázek 15 a) Přenosný Aethalometer Model AE42, b) DustTrak TM model 8535 (<i>Raclavská, 2013</i>).	42

Obrázek 16 Mediány koncentrací BC pro jednotlivé měsíce sledovaného období	43
Obrázek 17 Mediány koncentrací BC pro roční období roku 2012.....	44
Obrázek 18 Srovnání období leden-březen 2012 a stejného období v roce 2013.....	44
Obrázek 19 Vývoj koncentrací BC s vyznačenými hodnotami koncentrací BC vyšších než $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$	45
Obrázek 20 Mediány pro koncentrace BC a jednotlivé frakce PM během týdne.....	45
Obrázek 21 Mediány koncentrací BC během týdne	46
Obrázek 22 Rozložení koncentrací BC v jednotlivých vlnových délkách	48
Obrázek 23 Koncentrace pro vlnové délky 370 a 950 nm.....	49
Obrázek 24 Koncentrace BC pro vlnové délky 370 a 950 nm	49
Obrázek 25 Neprokázané závislosti mezi meteorologickými parametry a koncentrací BC	51
Obrázek 27 Závislost mezi koncentrací BC a denním úhrnem srážek	51
Obrázek 26 Polynomické závislosti mezi meteorologickými parametry a koncentrací BC	52
Obrázek 28 Vliv počasí na koncentraci BC.....	54
Obrázek 29 Vliv vertikálních srážek na koncentraci BC.....	54
Obrázek 30 Závislost mezi koncentrací částic frakce PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$, PM_1 , TSP a koncentrací BC	55
Obrázek 31 Vývoj koncentrací prachových částic a BC ve sledovaném období	57
Obrázek 32 Procentuální zastoupení koncentrací BC v jednotlivých zrnitostních frakcích PM.....	58
Obrázek 33 Vývoj koncentrací PM_{10} a BC pro celé sledované období	59
Obrázek 34 Závislost mezi PM_{10} a koncentrací BC jednotlivých ročních období	59
Obrázek 35 Vývoj koncentrací PM_{10} a BC v jednotlivých ročních období.....	60
Obrázek 37 Závislost koncentrací PM_{10} a BC s ohledem na počasí.....	61

Seznam tabulek

Tabulka 1 Hodnocení emisních faktorů z různých zdrojů spalování (<i>Chow et al., 2009a</i>). 35	35
Tabulka 2 Přehled jednotlivých emisních faktorů získaný z různých studií (<i>Kupiainen a Klimont, 2004</i>). 36	36
Tabulka 3 Emisní faktory BC pro spalování v domácích topeništích (<i>Qin a Xie, 2011</i>). ... 37	37
Tabulka 4 Emisní faktory BC pro dopravu (<i>Qin a Xie, 2011</i>). 37	37
Tabulka 5 Emisní faktory BC pro různá paliva používaná v odvětví průmyslu (<i>Qin a Xie, 2011</i>). 38	38
Tabulka 6 Emisní faktory BC pro různá paliva používaná v odvětví elektrické energie (<i>Qin a Xie, 2011</i>). 38	38
Tabulka 7 Emisní faktory BC pro spalování různých typů biomasy v Číně (<i>Qin a Xie, 2011</i>). 39	39
Tabulka 8 Emisní faktory BC pro jednotlivé druhy uhlí (<i>Chen et al., 2009</i>). 39	39
Tabulka 9 Mediány koncentrací BC pracovních dnů a víkendů. 46	46
Tabulka 10 Mediány koncentrací BC pro jednotlivé pracovní dny 46	46
Tabulka 11 Koncentrace BC v oblasti jednotlivých vlnových délek. 48	48
Tabulka 12 Hodnoty korelačních koeficientů pro teplotu, tlak, směr větru x koncentrace BC 52	52
Tabulka 13 Mediány koncentrací PM a BC v závislosti na srážkách. 53	53
Tabulka 14 Mediány koncentrací jednotlivých frakcí PM a BC 56	56
Tabulka 15 Procentuální zastoupení částic BC v jednotlivých frakcích PM. 58	58